

Numéro d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 9842 .

Thèse

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Geoffroy FERRONI

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE
ET DE SES SELS POTASSIQUES, EN SOLUTION AQUEUSE.

Soutenue le 27 JUIN 1974 devant la Commission d'Examen :

Président

G. CARPENI

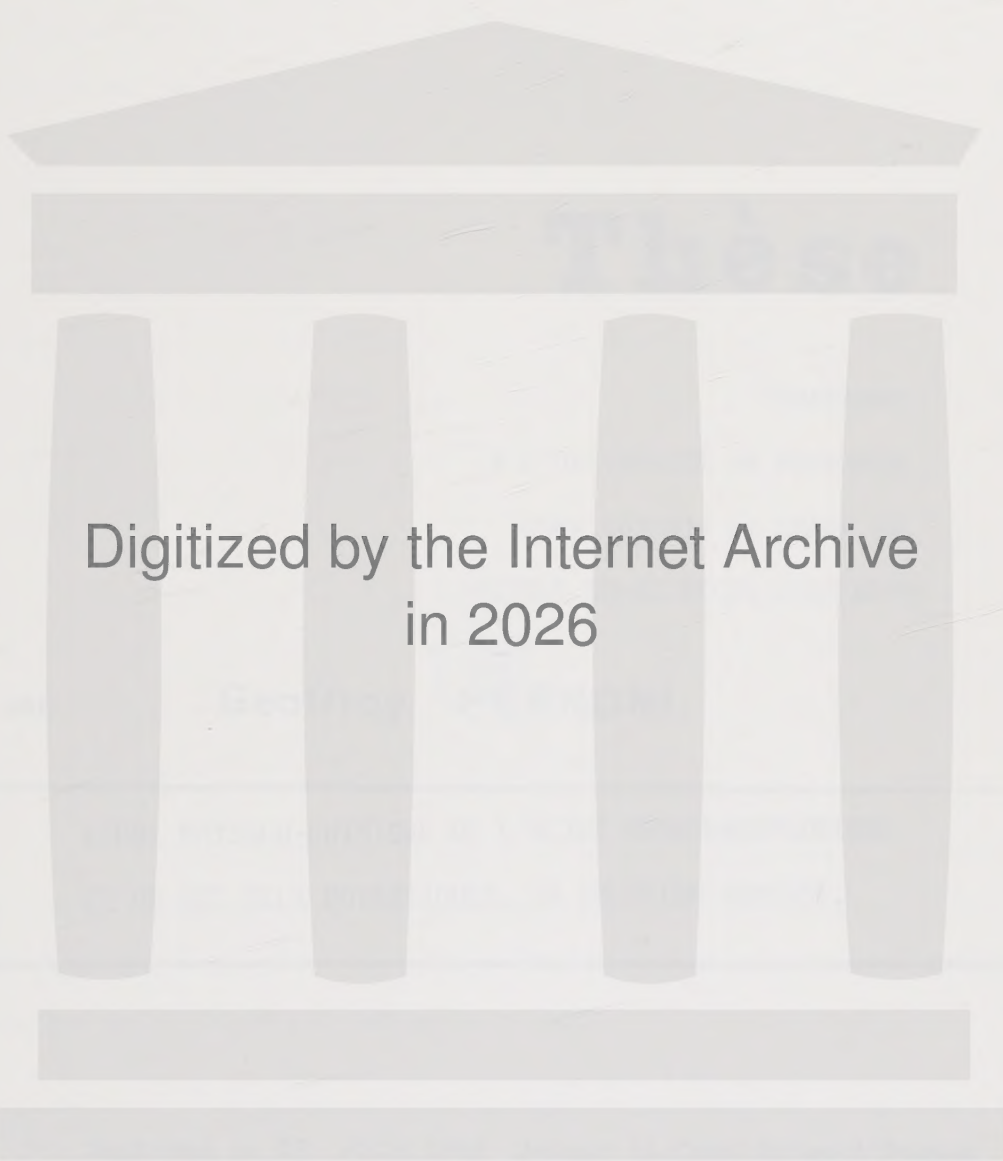
Examineurs

M. LAFFITTE

J. HURWIC

M. GANIVET

R. ROMANETTI



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549012_0002

Numéro d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 9842 .

Thèse

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Geoffroy FERRONI

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE
ET DE SES SELS POTASSIQUES, EN SOLUTION AQUEUSE.

Soutenue le 27 JUIN 1974 devant la Commission d'Examen :

Président

G. CARPENI

Examineurs

M. LAFFITTE

J. HURWIC

M. GANIVET

R. ROMANETTI



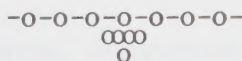
Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Inorganique A de l'UNIVERSITE DE PROVENCE, sous la direction de Monsieur le Professeur G. CARPENI. Qu'il accepte l'expression de ma gratitude pour les conseils qu'il a su me prodiguer sur le plan scientifique comme sur le plan humain.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur J. HURWIC qui m'a beaucoup aidé par sa parfaite connaissance de la langue russe et à Monsieur R. ROMANETTI, Directeur du Centre de Calcul qui, après s'être parfaitement intégré à notre équipe, a su nous faire bénéficier de sa compétence en matière d'informatique.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur M. LAFFITTE, Directeur du Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie, et Monsieur M. GANIVET, Chef du Laboratoire de Purification Chimique au C.E.N. de CADARACHE, pour leurs conseils et pour leur participation au jury chargé d'examiner ce mémoire.

Je n'oublierai pas de citer mes camarades G. ANTONETTI et J. GALEA pour leur franche et cordiale collaboration, ainsi que Mademoiselle N. SABIANI et Monsieur J. RICHARD qui, en se joignant récemment à notre équipe, ont favorisé son épanouissement.

Mes remerciements enfin à tous ceux qui m'ont apporté leur aide, et plus particulièrement à Monsieur M. ASSO, chargé de Recherches au C.N.R.S. et à Madame J. GARNIER qui a accepté de dactylographier cette thèse.



- RESUME DE THESE -

SUJET- ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE
ET DE SES SELS POTASSIQUES EN SOLUTION AQUEUSE.

Le présent travail est essentiellement axé sur la mise en évidence et l'étude des phénomènes d'isopolyassociation de l'acide orthophosphorique en solution aqueuse pour des concentrations comprises entre 0,1 M et 3 M.

Les données bibliographiques mentionnent l'existence possible d'équilibres d'isopolycondensation. L'unanimité est cependant loin d'être réalisée quant aux domaines de concentration où ces équilibres deviennent non négligeables. De nombreux auteurs ne semblent en effet, retenir que la possibilité de formation d'acide pyrophosphorique par condensation et ce à des concentrations élevées.

Les diagrammes ternaires d'équilibres, dont les résultats donnés dans la bibliographie sont parfois contradictoires, surtout pour les solutions saturées de taux de neutralisation compris entre 1 et 2, sont également dignes d'intérêt.

L'étude expérimentale effectuée se divise en trois parties:

1°- Potentiométrie, conductimétrie, viscosimétrie et mesure des densités des solutions d'acide orthophosphorique de concentrations variables, à 25 °C.

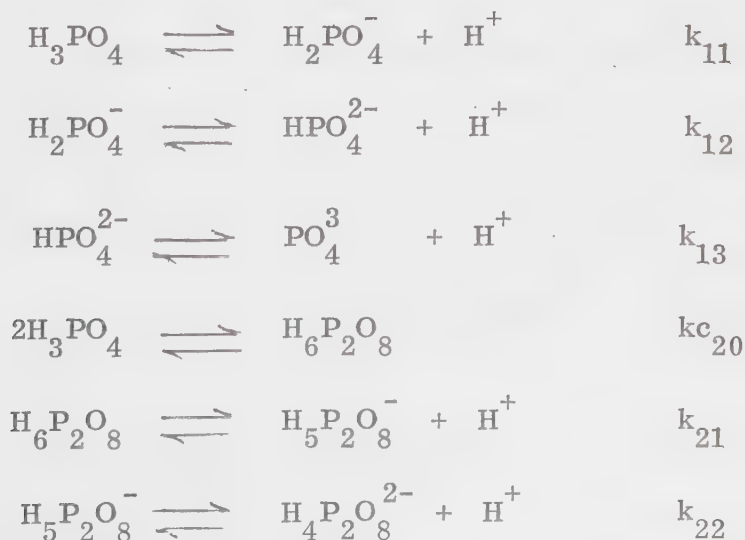
2°- Diagramme de phases du système $P_2O_5-K_2O-H_2O$ à 5 °C, 25 °C, 45 °C et 65 °C. Etude thermogravimétrique des sels isolés.

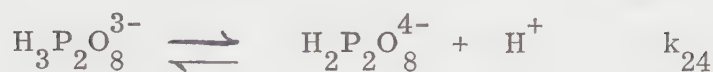
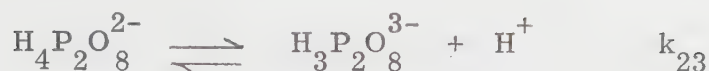
3°- Etude potentiométrique des équilibres d'isopolyassociation et de dissociation de l'acide orthophosphorique. Influence de la température et de la force ionique sur ces équilibres.

Les propriétés physiques étudiées (ph, conductivité, viscosité, densité) varient brusquement lorsque la concentration atteint approximativement une valeur égale à 3 M. Ces brusques variations sont l'indice d'une prépondérance d'espèces isopolyassociées ou condensée pour des concentrations supérieures à 3M.

Les concentrations des solutions, également supérieures à 3 M, à partir desquelles ils précipitent et l'allure de leurs courbes de thermolyse, conduisent à considérer les sels isolés, non plus comme des orthophosphates, mais plutôt comme des diphosphates, dérivés de l'acide $H_6P_2O_8$, ou $(H_3PO_4)_2$.

L'étude potentiométrique des réseaux $ph = f(x)_C$, pour C compris entre 0,05 M et 2 M, met en évidence l'existence des équilibres de dissociation et d'association suivants:





Les valeurs des constantes de ces équilibres ont été déterminées par une méthode de calcul utilisant une régression non linéaire.

Les expériences effectuées à 5, 25, 45, 65 °C, en milieu eau-KCl 3M et à 25 °C dans les milieux eau pure et eau 0,5 M; 1 M; 2 M en KCl, ont permis d'étudier l'influence de la température et de la force ionique sur les équilibres envisagés.

L'étude de l'évolution des concentrations relatives des espèces moléculaires ou anioniques présentes permet de conclure que les formes orthophosphoriques monomères ne sont atteintes que pour des solutions diluées de concentration voisine de 0,01 M.

Par contre, lorsque les concentrations en acide orthophosphorique sont comprises entre 0,5 M et 3 M et les valeurs du taux de neutralisation sont comprises entre 0 et 2, l'influence des espèces dimères devient très importante et parfois prépondérante. Dans ce même domaine de concentration, lorsque le taux de neutralisation passe de 2 à 3, l'importance des espèces dimères diminue rapidement à cause de la réaction suivante:

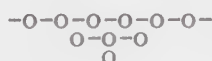


TABLE DES MATIERES

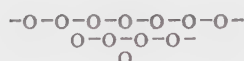
	<u>PAGES</u>
- NOTATIONS	1
- INTRODUCTION	3

PARTIE EXPERIMENTALE .

I	<u>TECHNIQUES, APPAREILLAGE, PRODUITS .</u>	
I, 1.	POTENTIOMETRIE	10
I, 2.	CONDUCTIMETRIE	19
I, 3.	MESURE DE DENSITES	19
I, 4.	MESURE DE VISCOSITE	19
I, 5.	ETABLISSEMENT DE DIAGRAMMES D'EQUILIBRES TERNAIRES	20
I, 6.	THERMOGRAVIMETRIE	21
I, 7.	PRODUITS UTILISES	22
II	<u>RESULTATS</u>	
II, 1.	POTENTIOMETRIE	24
II, 1.1.	Etalonnage des électrodes . Détermination des produits ioniques	24
II, 1.2.	Courbes de dilution $ph = f(pC)$	34
II, 1.3.	Réseaux de courbes de dilution $ph = f(pC)_x$	37
II, 1.4.	Courbes de titrage $ph = f(x)_C$	45

	<u>PAGES</u>
II, 2.	CONDUCTIMETRIE 48
II, 2.1.	Etalonnage de la cellule 48
II, 2.2.	Vérification de la méthode 48
II, 2.3.	Courbes $\log \Lambda_e = f(pC)$ pour l'acide orthophosphorique 50
II, 3.	VISCOSIMETRIE 52
II, 4.	MESURE DE DENSITES 52
II, 5.	DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DU SYSTEME $P_2O_5-K_2O-H_2O$ 55
II, 6.	THERMOGRAVIMETRIE DES SELS ISOLÉS 67
III	<u>INTERPRETATION DES RESULTATS</u> 81
III, 1.	VARIATION DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES SOLUTIONS D'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE 82
III, 1.1.	Courbes $ph = f(pC)$ 83
III, 1.2.	Courbes $\log \Lambda_e = f(pC)$ 83
III, 1.3.	Viscosité = $f(C)$ 83
III, 1.4.	Densité = $f(C)$ 83
III, 1.5.	Conclusion 84
III, 2.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES EQUILIBRES D'ASSOCIATION (OU CONDENSATION) ET DE DISSOCIATION 84
III, 2.1. et III, 2.2.	Généralités 85
III, 2.3.	Réseaux $ph = f(x)_C$ pour $0 \leq x \leq 1$ 86
III, 2.4.	Réseaux $ph = f(x)_C$ pour $1 \leq x \leq 2$ 98
III, 2.5.	Réseaux $ph = f(x)_C$ pour $2 \leq x \leq 3$ 112
III, 2.6.	Conclusion 122

III, 3.	INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE SUR LES EQUILIBRES D'ASSOCIATION (OU CONDENSATION) ET DE DISSOCIATION, A 25 °C	1 2 9
III, 3.1.	Influence de la force ionique sur les équilibres d'isopolyassociation	1 3 1
III, 3.2.	Influence de la force ionique sur les équilibres de dissociation	1 3 1
III, 3.3.	Conclusion	1 3 7
III, 4.	DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE DANS L'EAU	1 3 8
III, 5.	DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DE L'ACIDE PYROPHOSPHORIQUE, MILIEU-KCl 3M, A 25 °C	1 4 0
III, 6.	DIAGRAMMES D'EQUILIBRE	1 4 4
III, 7.	ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES SELS ISOLES . . .	1 4 8
	CONCLUSION	1 5 3
	ANNEXE	1 5 8
	BIBLIOGRAPHIE	1 6 5



NOTATIONS

- C, pC : respectivement concentration analytique en orthophosphate
($\text{mol.l}^{-1} = M$) et son cologarithme.
- C_{nz} : espèce dissoute- ou sa concentration (M) caractérisée par le
nombre n d'atomes de phosphore dans la molécule ($n \geq 1$) et
sa charge ($z \geq 0$) en unités élémentaires.
- h, oh, ph, poh : respectivement, concentration (M) des ions H^+ et OH^- et
leurs cologarithmes.
- ki, pki : respectivement, produit ionique du solvant utilisé et son cologarithme.
- x, X : respectivement, taux de neutralisation expérimental (OH^- ajouté/ C)
et effectif ($X = x + \frac{(h-oh)}{C}$).
- $\hat{x}, \hat{X}$: taux calculés.
- k_{nz} : constante partielle de dissociation d'ordre z de l'acide n associé
ou condensé, correspondant à l'équilibre $C_{n(z-1)} \rightleftharpoons C_{nz} + h$
- kc_{nz} : constante d'association globale (ou condensation) correspondant à
l'équilibre $nC_{1(z/n)} \rightleftharpoons C_{nz}$
- $2C_{10} \rightleftharpoons C_{20} \quad kc_{20}$
association: sans formation d'eau
- par exemple: $2H_3PO_4 \rightleftharpoons (H_3PO_4)_2$
condensation: avec formation d'eau
- par exemple: $2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4P_2O_7 + H_2O$.

- $F_{nz'}$: constante globale de l'équilibre

$$nC_{1(z/n)} \rightleftharpoons nC_{nz'} + (z' - z) h$$
- E_c : électrode au calomel, de type saturé en KCl, ou sa tension en mV.
- E_{Vm} ou E_m : force électromotrice de la pile: électrode au calomel/électrode de verre, mesurée en mV.
- E_{Hm} : tension de la pile électrode au calomel/électrode à hydrogène, mesurée en mV.
- E_j : potentiel de jonction entre solutions différentes.
- E_o, E'_o : tension de la pile électrode de verre/électrode au calomel extrapolée pour $ph = 0$ et $poh = 0$.
- F : le Faraday.
- J : force ionique du milieu $(1/2 \sum_j C_j z_j^2)$.
- R : constante des gaz parfaits.
- σ^2 : variance théorique.
- S^2 : variance empirique. Pour X, $S^2 = \frac{\sum_{l=1}^r (X_l - \hat{X}_l)^2}{r - q}$
 (q : nombre de paramètres; r: nombre de points expérimentaux;
 l : désignation du numéro d'ordre d'un point expérimental) .
- S : écart type $(= \sqrt{S^2})$.
- ΔX : écart $(X_l - \hat{X}_l)$ en chaque point.
- $\frac{\Delta X}{S}$: écart réduit $(\frac{\Delta X}{S})$.
- Λ_e : conductivité équivalente en mhos.
- V : viscosité.
- f : rapport $\frac{[H^+]}{[AH]}$ ou $\frac{[OH^-]}{[BOH]}$ pour un "acide fort" ou une "base forte"
 $[AH]$ et $[BOH]$ sont déterminés analytiquement
 $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont déterminés potentiométriquement.

I N T R O D U C T I O N

L'acide orthophosphorique (H_3PO_4) miscible à l'eau en toutes proportions possède trois constantes d'ionisation. La première acidité permet de le considérer pratiquement comme un acide "fort", la seconde est celle d'un "acide faible", la troisième est si faible qu'il est très difficile de la mettre en évidence sans précautions particulières [1, 2, 3].

De nombreux travaux ont permis de déterminer, en milieux aqueux, les valeurs de ces trois constantes de dissociation. Nous avons consigné un certain nombre de leurs valeurs dans le tableau 1, (valeurs déterminées à 25 °C, dans l'eau, sauf indications particulières).

TABLEAU 1

$k_{11} (10^{-3})$	$k_{12} (10^{-8})$	$k_{13} (10^{-13})$
7,11 [4]	7,99 [12]	8,00 [8]
7,52 [5]	7,50 [8]	5,00 [9]
6,50 [6]	5,90 [13]	12,00 [13]
8,10 [7]	19,50 [11]	3,60 [11]
8,00 [8,9]	5,97 [14]	3,70 [17]
7,80(18°C) [10]	6,50(37,5°C) [15]	1,30 [18]
11,00 [11]	8,80 [16]	1,20 [19]
6,90 [20]	6,21 [20]	4,73 [20]
7,48 [21]	6,21(20°C) [22]	4,22 [22]
10,40(20°C) [22]	6,31 [23]	
13,00 [25]*	54,0 [25]*	1,40 [25]*
7,1 [26]	6,30 [26]	3,60 [26]
17,7 [27]**	64,5 [27]**	

* Milieu $NaClO_4$ 3M

** Milieu $NaCl$ 3M

A l'état pur, l'acide orthophosphorique est un solide cristallisé blanc, qui fond à 42,4 °C, pour donner un liquide sirupeux de grande viscosité [28], ayant une forte tendance à rester en surfusion [29]. La maille élémentaire de l'édifice cristallin serait un tétraèdre légèrement déformé [30]. Cette forme tétraédrique se retrouverait dans les molécules et les macromolécules en solution.

Dans les solutions relativement diluées, le solvant, constitué lui-même d'un réseau de multiples liaisons hydrogène, interviendrait dans la structure du soluté. Des molécules d'eau pourraient ainsi faire partie du système macromoléculaire de l'acide orthophosphorique [31, 32]. En solution aqueuse, un équilibre interviendrait entre les molécules d'eau et les molécules polyassociées avec échange de protons et de groupements hydroxyles; certains atomes d'oxygène passeraient alors de la molécule d'eau dans l'anion phosphorique et vice versa. Trois, et peut-être les quatre atomes d'oxygène liés au phosphore, pourraient être mis en jeu dans ce processus d'échange [33].

Les mesures du point d'ébullition, de la chaleur massique, de la densité, de l'indice de réfraction, de la conductivité [28, 34, 35], de la viscosité [28] et de la tension de vapeur [36, 37], mettent toutes en évidence un changement des propriétés de l'acide orthophosphorique pour une concentration voisine de 96% (=14 M).

Dans les solutions d'acide orthophosphorique dont la concentration est de l'ordre de 86% en masse, les ions phosphates seraient liés entre eux par des liaisons hydrogène; la distance entre deux atomes d'oxygène fixés sur deux atomes de phosphore voisins serait de 2,58 Å, alors que la distance oxygène-phosphore ne serait que de 1,56 Å. Le plus souvent, il n'y aurait qu'une seule liaison hydrogène entre chaque groupement phosphorique, mais il est possible d'envisager, en quantité non négligeable l'existence de deux ou trois liaisons hydrogène par groupement phosphorique [38].

De récents travaux [26] mettent en évidence, pour des concentrations de cet ordre, l'existence de formes condensées pyro-, tripoly- et tétrapolyphosphoriques.

Par l'étude des spectres Raman, SCHULZE, SIMON et leurs collaborateurs [39, 40] ont mis en évidence l'existence de liaisons hydrogène dans les solutions d'acide orthophosphorique pour des concentrations allant de 100% à 10% en masse.

Il est à remarquer, dans ce cas particulier, que le spectre Raman des solutions concentrées d'acide orthophosphorique ne laissent pas apparaître les bandes caractéristiques du groupement hydroxyle, comme cela arrive communément avec des acides concentrés tels que l'acide sulfurique. Notons également que certains acides organiques, comme par exemple l'acide formique, dont la polyassociation en solution a été prouvée[40, 41], présente un spectre Raman ayant des caractéristiques identiques à celles du spectre de l'acide orthophosphorique[39, 42].

D'après SIMON et ses collaborateurs, ce phénomène est dû à l'importance des liaisons hydrogène qui lient les ions phosphates entre eux pour donner des structures macromoléculaires qui seraient assez stables, même en milieu relativement dilué. Le système des liaisons hydrogène liant entr'elles les molécules d'acide orthophosphorique serait assez complexe[43].

Dans le cas de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, pour lesquels les réseaux de liaisons hydrogène sont moins prononcés, il a été mis en évidence de très faibles formations d'"eau libre" dans des zones de concentration voisines de 100% [44, 45]. Cette déshydratation partielle, avec formation d'eau, est attribuée à la grande quantité de liaisons covalentes de l'hydrogène avec les atomes d'oxygène. Ces liaisons ont à peu près la même énergie de formation que les liaisons O-H de l'eau. Il est donc possible dans ces conditions qu'un processus de réorganisation conduise à des condensations avec formation d'eau. Cette condensation est cependant infiniment plus faible que celle observée dans le cas des solutions d'acide orthophosphorique de forte concentration. L'existence de l'espèce dimère condensée a été envisagée[46], certains auteurs supposent qu'au moment de la fusion, une grande partie de l'acide orthophosphorique se transforme en acide pyrophosphorique suivant la réaction:



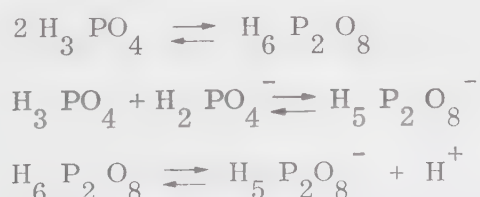
Cette réaction est mise en évidence par la présence d'"eau libre" déjà signalée dans les solutions d'acide orthophosphorique de concentration supérieure à 95% [47].

Par chromatographie sur papier, avec des solutions de concentration croissante en acide orthophosphorique HUHTI et GARTAGANIS[47] ont mis en évidence l'apparition d'acide pyrophosphorique.

D'après ces auteurs, la constante de cet équilibre de formation serait approximativement égale à 4.10^{-3} . Compte tenu de la valeur de cette constante, l'existence de la forme dimère condensée $H_4 P_2 O_7$ ne serait appréciable que pour des solutions d'acide orthophosphorique dont la concentration serait supérieure à 95% (14 M). Dans des zones de concentrations très différentes, il a été même envisagé que, sous certaines conditions de concentration en sel neutre, de température et sous l'effet de la lumière, l'association des orthophosphates en milieu dilué pourrait être à la base de la naissance de la vie sur notre planète, car ces phénomènes d'association-condensation auraient permis la synthèse non biologique des premières molécules de polyphosphates indispensables au métabolisme des êtres vivants [48, 50, 51].

Quand l'acide orthophosphorique est dissous dans un solvant non aqueux, comme l'acétate d'éthyle [39], il n'y a pas de formation de formes polymères. Ceci peut être considéré comme une preuve que la condensation est due en priorité aux interactions entre les réseaux des liaisons hydrogène solvant-soluté, soluté-soluté et solvant-solvant, qui existent en solution aqueuse. Les faibles valeurs, comparées à celles d'autres oxacides, du coefficient de diffusion et de la conductivité des solutions d'acide orthophosphorique, qui diminuent rapidement en fonction de la concentration, seraient également explicables par l'existence de phénomènes d'isopolyassociation [52, 53, 54]. Signalons cependant que des phénomènes d'isopolyassociation sont signalés dans des solutions d'acide orthophosphorique de faibles concentrations [31, 32, 55]. Il serait probable que, lorsque les solutions sont diluées (54% en masse d'acide orthophosphorique), les ions phosphate soient liés par des liaisons hydrogène au réseau de l'eau plutôt qu'à d'autres ions phosphates [56].

Cependant, dans cette gamme de concentrations, certains auteurs [57] envisagent les équilibres d'association et de dissociation ci-dessous:



Les travaux précédents mettent en évidence que la constitution polyhydroxylée de l'acide orthophosphorique se prête facilement à l'association au moyen de liaisons hydrogènes et, aux fortes concentrations, à la condensation par formation d'une molécule d'eau entre deux hydroxyles appartenant au même groupement anionique ou à deux groupements anioniques différents. En fonction de l'accroissement de la concentration, il est possible d'envisager, dans un premier temps, l'association des molécules d'acide orthophosphorique pour donner la série d'acides isopolyassociés; $(H_3 PO_4)_n$, puis, dans un second temps, lorsque la concentration est suffisante, la plus simple des séries d'acide isopolycondensés $H_{n+2} P_n O_{3n+1}$, ou peut être plus simplement $(H_3 PO_4)_n - (H_2 O)_j$.

Aux trois fonctions acides de l'acide orthophosphorique correspondent les trois séries de sels alcalins du type $MH_2 PO_4$, $M_2 HPO_4$ et $M_3 PO_4$. Mais il existe aussi des sels du type $MH_5(PO_4)_2$, $M_5 H_4(PO_4)_3$, $M_7 H_5(PO_4)_4$ dont l'existence est mentionnée dans les études des diagrammes de phase effectués, à diverses températures, par de nombreux auteurs [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66]. L'existence de sels du type $MH_5(PO_4)_2$, serait également une preuve de l'association des espèces orthophosphoriques en solution. Le passage en solution du sel $KH_2 PO_4$ en présence de $H_3 PO_4$ serait facilité par la réaction ci-dessous:



Cette association libérerait l'eau fixée initialement sur les molécules de $H_3 PO_4$ et sur les ions $H_2 PO_4^-$. L'eau ainsi libérée permettrait d'accroître la solubilité du sel. Le passage en solution se poursuivrait ainsi, jusqu'à ce que tous les ions $H_2 PO_4^-$ soient associés à l'acide phosphorique pour donner $H_5 P_2 O_8^-$. A la saturation, le sel $K H_5 P_2 O_8$, de taux 0,5, précipite [67].

Des mesures de conductivité de solutions de dihydrogénate de potassium dans l'acide phosphorique conduisent également à envisager l'existence en solution de l'anion $H_5 P_2 O_8^-$ [68].

Les auteurs qui ont effectué des diagrammes d'équilibre des phases, exception faite pour le sel de taux 1, $KH_2 PO_4$, reconnaissent, dans la plupart des cas, avoir à faire à des équilibres métastables qui rendent difficile la reproductibilité des expériences [69] et signalent que l'analyse chimique des sels obtenus est

problématique spécialement en ce qui concerne la détermination de l'eau de cristallisation et du taux exact de certains sels mixtes.

L'ensemble des travaux se rapportant à l'étude des solutions d'acide orthophosphorique et des diagrammes d'équilibre de ses sels alcalins, que nous avons consultés, laissent paraître un nombre important de différences, voire de contradictions, dans leurs conclusions.

D'une part, le domaine de concentration à partir duquel des espèces associées peuvent être envisagées varie sensiblement: 0,012M [27] ; 0,1M [55, 70] ; 1M [31, 32, 40] [41, 52, 53, 54] et 8M ou supérieure [34, 35, 28, 37, 47] .

D'autre part, les difficultés qu'il y a à isoler certains sels dont les domaines d'existence sont très étroits, et à déterminer leur taux de neutralisation et le nombre de molécules d'eau de cristallisation, sont fréquemment signalées [69, 71] . Dans ce cas aussi, le nombre et la formule des sels isolés varie d'un diagramme à l'autre suivant les auteurs.

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de reprendre la détermination des domaines d'existence des formes associées ou condensées de l'acide orthophosphorique. Pour cela, nous nous sommes proposés d'étudier la variation des quelques propriétés physiques des solutions d'acide orthophosphorique en fonction de la concentration, du taux de neutralisation, de la température et de la concentration en sel neutre. L'établissement des diagrammes de phases du système ternaire $K_2O-P_2O_5-H_2O$, à diverses températures, et la thermogravimétrie des sels isolés nous ont parus également intéressants car susceptibles d'apporter quelques précisions sur les sels isolés et leur domaine d'existence.

Notre travail se divise en trois grandes parties:

- 1°- Etude de la variation du ph, de la conductibilité, de la densité, de la viscosité des solutions aqueuses d'acide orthophosphorique en fonction de la concentration, à 25°C.
- 2°- Etude des courbes $ph=f(x)_C$, et détermination des constantes d'équilibres.
 - a) Influence de la température .
 - b) Influence de la concentration en KCl, à 25°C.
- 3°- Diagrammes de phases et thermogravimétrie des sels isolés.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - TECHNIQUES ET APPAREILLAGE

I. 1- POTENTIOMETRIE-

Les réseaux $\text{ph} = f(\text{pC})_x$ et $\text{ph} = f(x)_C$ constituent les résultats expérimentaux essentiels qui permettent, après interprétation de déterminer les espèces présentes dans les solutions étudiées et les grandeurs des constantes qui les lient.

Les mesures potentiométriques permettant de déterminer le ph sont donc primordiales.

I. 1, 1 - Principe et montage-

Les ph sont déterminés par la mesure de la force électromotrice d'une pile du type "avec transport" saturée à toutes températures, dont le schéma est donné ci-dessous:

EV ou EH	Solution étudiée	Solution saturée de KCl	Solution saturée en KCl et Hg_2Cl_2	Hg (Pt)
-------------	---------------------	-------------------------------	---	---------

La précision et la reproductibilité se sont révélées des qualités indispensables pour bien conduire nos expériences, d'autant plus que certaines variations de tension, très faibles, de l'ordre du millivolt, doivent être établies avec certitude, malgré des facteurs expérimentalement difficiles à maîtriser, tel que les évolutions avec le temps.

Ces contraintes ont conduit non seulement à améliorer l'appareillage quant à la précision et à la reproductibilité des mesures, mais encore à rendre celles-ci entièrement automatiques [72, 73, 74].

L'automatisme donne la possibilité d'effectuer des mesures dans des conditions particulièrement difficiles: expériences de longue durée incompatibles avec la présence continue d'un expérimentateur, microdosages, séries de titrage et étude de cinétiques.

I. 1, 2- Appareillage -

L'appareillage comporte d'une part, un potentiomètre enregistreur de bonne qualité (BECKMAN SPEQ 6541) adapté à nos besoins et d'autre part, un programmeur avec seringues.

La figure 1 indique le schéma général du montage des différentes parties constitutives de l'ensemble qui comprend:

- 1 - un potentiomètre enregistreur ;
- 2 - deux seringues (fig. 2), qui remplacent les burettes classiques, les volumes prélevés étant estimés en " tops " ;
- 3 - un programmeur électromécanique (fig. 3) ;
- 4 - une enceinte thermorégulée.

I, 1.2.1- Applications-

a/ Dilution à volume constant-

Le programme de dilution comporte n cycles dont chacun est réalisé à l'aide des opérations suivantes:

à $A \text{ (cm}^3\text{)}$ de solution de concentration C_0 , on ajoute d'abord $a \text{ (cm}^3\text{)}$ de solvant, à l'aide de la seringue S_1 , puis on prélève, après homogénéisation, $a \text{ (cm}^3\text{)}$ de la solution résultante par la seringue S_2 , identique à la seringue S_1 . Le choix du nombre n de cycles à prévoir dépend de plusieurs facteurs:

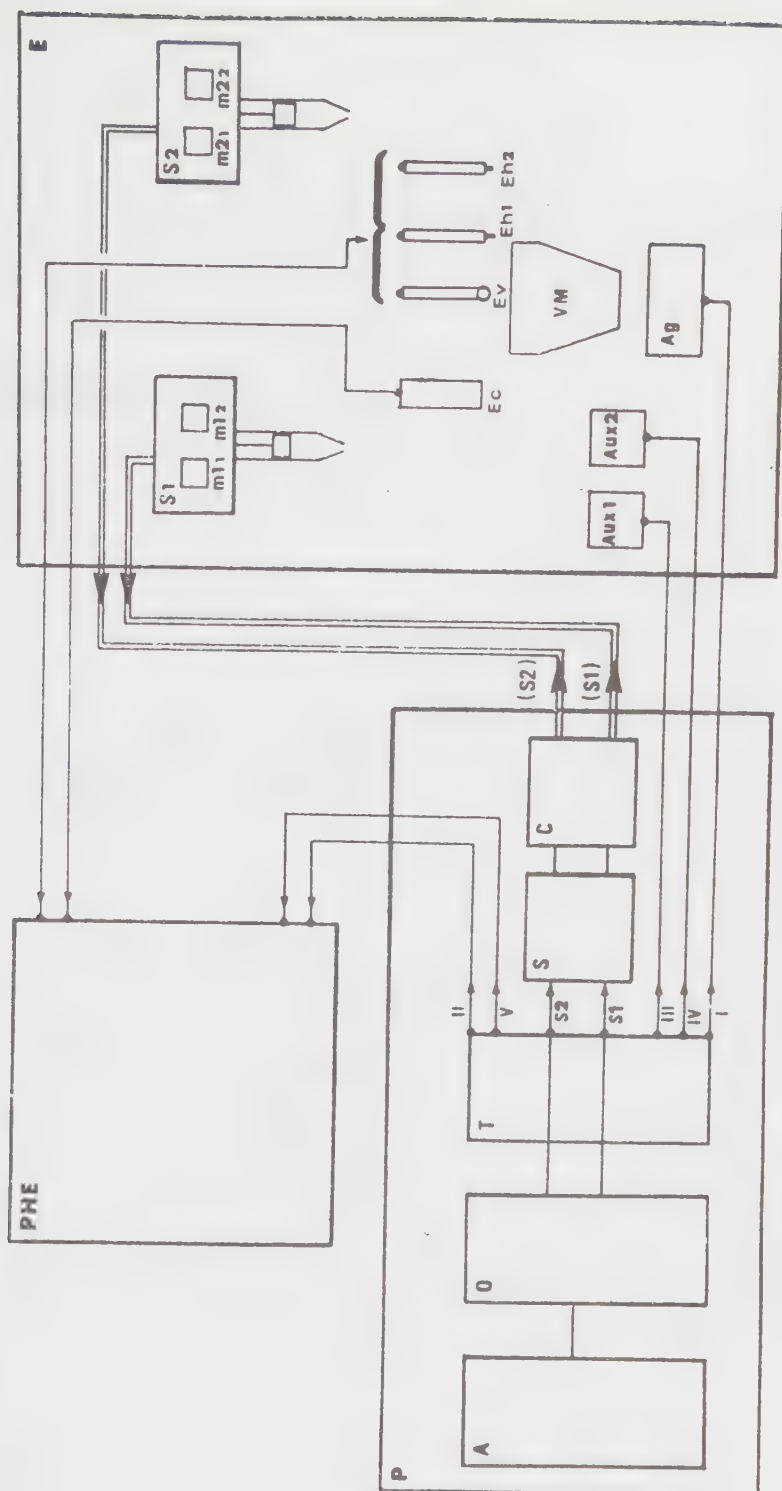


Fig. 1 - Schéma général du montage expérimental potentiométrique.

PHE : pH-mètre enregistreur ; E : enceinte thermorégulée ; P : Programmeur
 S1, S2 : châssis avec les seringues S1 et S2 ; Eh1, Eh2, Ev, Ec : respectivement élec-
 trodes à hydrogène, de verre, au calomel.

AUX1, AUX2 : fonctions auxiliaires ; VM : vase de mesure;

AG : agitateur magnétique.

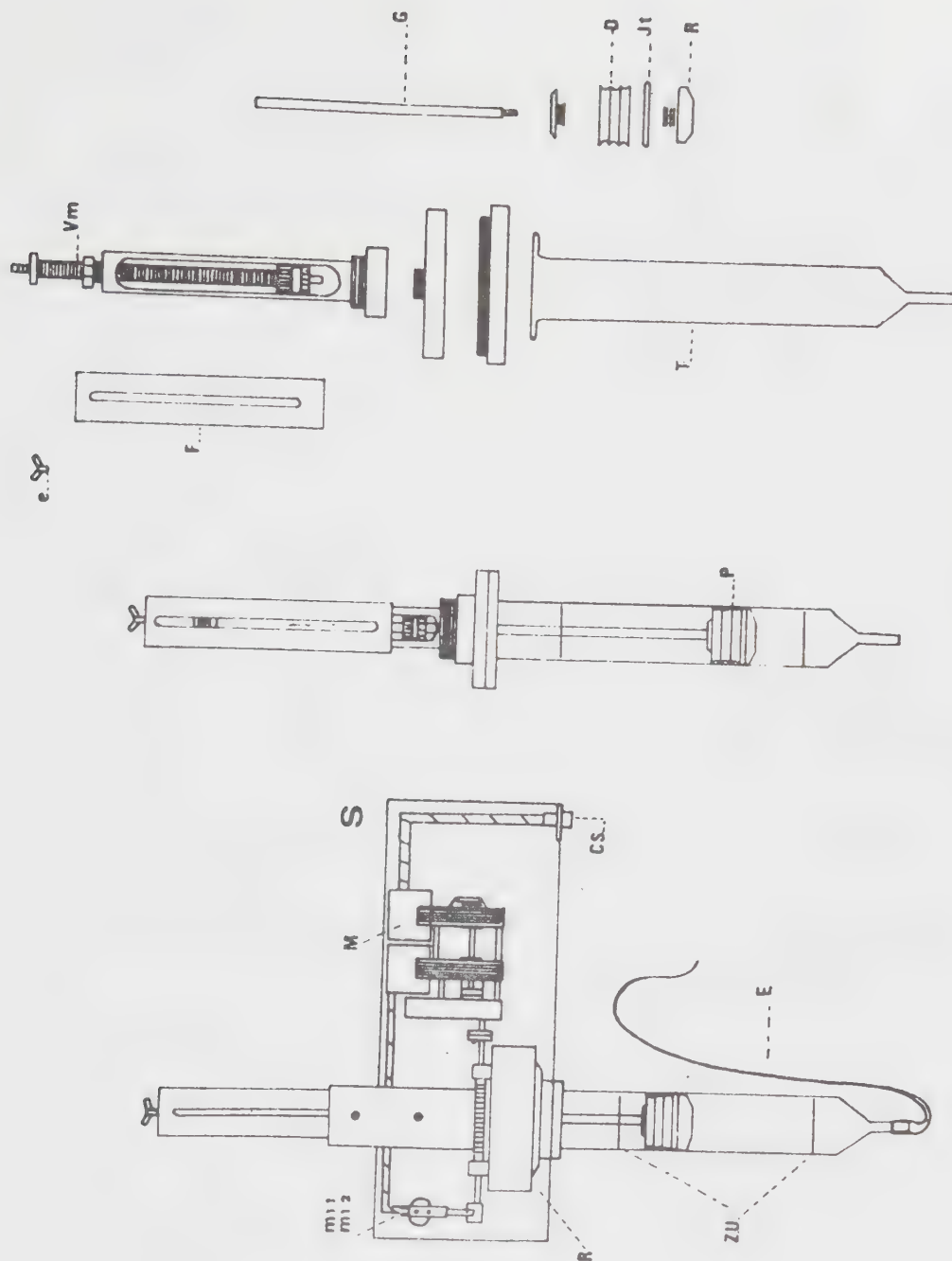


Fig. 2 - Seringue (éclatée et assemblée) et son châssis.

B : Blocage du joint torique; C.S. : Connecteur de liaison Seringue;
 D : Piston directeur ; E : Effilé ; e : écrou ; F : Fourreau d'entraînement;
 G : Tige guide ; Jt : Joint torique ; M : Moteur; m11, m12 : minirupteurs;
 P : Piston en téflon ; R : Réducteur ; S : Châssis seringue ;
 T : corps de seringue ; Vm : vis micrométrique ; Z.U. : Zone d'utilisation.

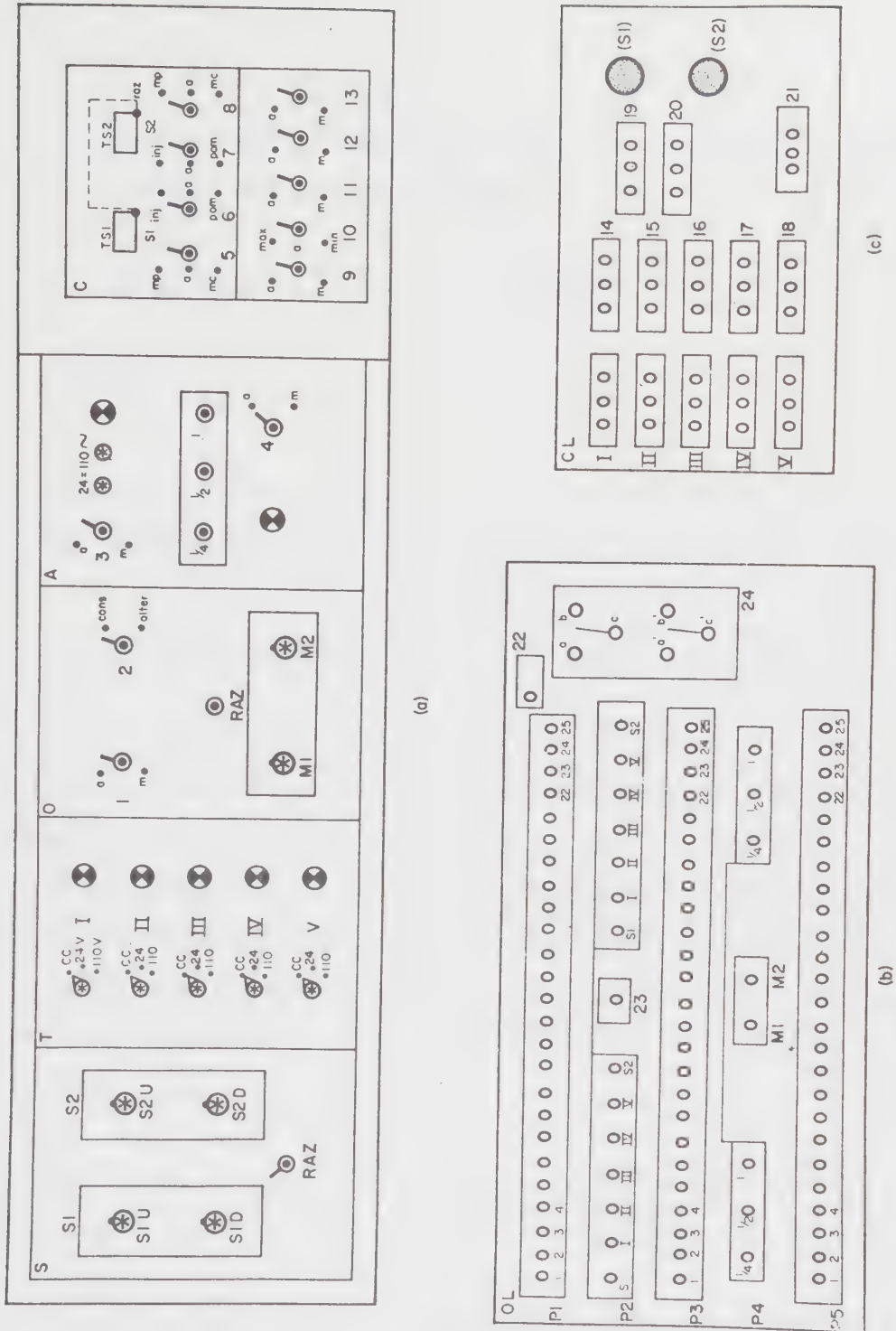


Fig. 3 - (a) Panneau avant du programmeur. T : Bloc "Transformateur".
O : Bloc "Ordonnateur". A : Bloc "Alimentation". C : Bloc "Commande".

(b) Panneau latéral du Bloc "Ordonnateur".

P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 : Pistes permettant d'afficher le programme.

(c) Panneau latéral du Bloc "Commande".

I, II, III, IV, V : Prises pour les fonctions programmées

14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 : Prises pour la thermorégulation et commandes manuelles diverses.

1- finesse désirée de l'enregistrement, c'est-à-dire du nombre de points à obtenir pour une dilution donnée,

2- volumes convenables, A et a , à mettre en oeuvre,

3- durée appropriée pour l'opération totale.

La concentration de la solution obtenue après le n ème cycle est donnée par la formule de récurrence facile à établir :

$$C_n = C_0 (1 + a/A)^{-n}$$

Si l'on considère la formule donnant l'erreur relative sur C_n :

$$dC_n/C_n = dC_0/C_0 + n/1 + A/a) \cdot (da/a + dA/A),$$

il apparaît que c'est surtout le premier terme qui compte, soit dC_0/C_0 , terme estimé entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} . Les autres termes sont négligeables. En effet, d'après le tableau 2 donné, les "grosses seringues" - utilisées pour les dilutions (diamètre = 40 mm)- ont une constante égale à $(6,246 \pm 0,002) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{top}$. Si N_A et N_a sont, respectivement, les nombres de "tops" nécessaires pour obtenir les volumes A et a, les valeurs numériques de dA/A et da/a sont égales à:

$$\frac{dA}{A} = \frac{N_A \cdot 0,002 \cdot 10^{-3}}{N_A \cdot 6,245 \cdot 10^{-3}} = \frac{da}{a} = \frac{N_a \cdot 0,002 \cdot 10^{-3}}{N_a \cdot 6,245 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,002}{0,245} \neq 0,3 \cdot 10^{-3}.$$

En supposant que l'on effectue une "dilution 10", soit $C_n = 0,1 C_0$, la formule $C_n = C_0 (1 + a/A)^{-n}$ permet de calculer, pour diverses valeurs de n , la dépendance entre n et A/a:

n	30	40	50	60	70
A/a	129,89	173,22	216,39	260,78	303,88

d'où pour $n/(1 + A/a)$ une valeur sensiblement constante très peu différente de 0,23. Ainsi, le deuxième terme de $dC_n/C_n : n/(1 + A/a) (da/a + dA/A)$ est égal à $= 0,23 \times 0,6 \cdot 10^{-3} \neq 0,15 \cdot 10^{-3}$, donc négligeable, et il le reste même si la dilution passe de 10 à 100 ou même 1000, puisque l'ordre de grandeur en fonction de n serait seulement le double ou le triple du précédent, soit $0,3 \cdot 10^{-3}$ et $0,45 \cdot 10^{-3}$.

b/ Concentration à volume constant-

Le programme est identique à celui de la dilution à volume constant.

A un volume $A(\text{cm}^3)$ d'une solution relativement diluée, de concentration C_0 , on ajoute $a(\text{cm}^3)$ d'une solution de concentration C supérieure à C_0 . Après homogénéisation, on prélève $a(\text{cm}^3)$ de la solution résultante. Après n cycles, la concentration de la solution est donnée par

$$C_n = C - (C - C_0) (1 + a/A)^{-n}.$$

Les techniques de dilution et de concentration à volume constant sont employées pour obtenir des courbes à taux de neutralisation donné et à concentration variable.

c/ Titrages à concentration et volumes constants-

A un volume $A(\text{cm}^3)$ de solution à doser (dans VM), de concentration $(Cp_z)_0$, on ajoute $a(\text{cm}^3)$ de la solution de titrant de concentration $(Cp'z')_0$, préparé dans le même solvant (INJ par S_1); on prélève ensuite $a(\text{cm}^3)$ du mélange résultant (POM par S_2), $(Cp_z$ et $Cp'z'$ sont les espèces de nombres d'atomes p et p' et de charge z et z').

La concentration analytique C_n de la solution au même cycle est donnée par:

$$C_n = p (Cp_z)_n + p' (Cp'z')_n$$

La concentration en équivalents OH^- sera

$$(\text{OH})_n = z (\text{Cpz})_n + z' (\text{Cp}'z')_n .$$

Le taux de neutralisation $x_n = \frac{(\text{OH})_n}{\text{Cn}} = \frac{z(\text{Cpz})_n + z'(\text{Cp}'z')_n}{p(\text{Cpz})_n + p'(\text{Cp}'z')_n} .$

En explicitant les concentrations $(\text{Cpz})_n$ et $(\text{Cp}'z')_n$ en fonction des concentrations initiales $(\text{Cpz})_o$ et $(\text{Cp}'z')_o$ et des volumes $A (\text{cm}^3)$ et $a (\text{cm}^3)$ mis en jeu, les formules précédentes s'écrivent:

$$(\text{OH})_n = \left[z (\text{Cpz})_o - z' (\text{Cp}'z')_o \right] \left[A/(A+a) \right]^n + z' (\text{Cp}'z')_o$$

$$\text{Cn} = \left[p (\text{Cpz})_o - p' (\text{Cp}'z')_o \right] \left[A/(A+a) \right]^n + p' (\text{Cp}'z')_o$$

d'où

$$x_n = \frac{(\text{OH})_n}{\text{Cn}} = \frac{\left[z(\text{Cpz})_o - z' (\text{Cp}'z')_o \right] \left[A/(A+a) \right]^n + z' (\text{Cp}'z')_o}{\left[p(\text{Cpz})_o - p'(\text{Cp}'z')_o \right] \left[A/(A+a) \right]^n + p'(\text{Cp}'z')_o}$$

Dans le cas particulier où les concentrations analytiques des deux solutions sont identiques $(p (\text{Cpz})_o = p' (\text{Cp}'z')_o = \text{Co})$ la formule précédente se simplifie pour devenir:

$$x_n = \frac{\left[zp'/p - z' \right] \left[A/(A+a) \right]^n + z'}{p'}$$

ce qui permet, à l'aide d'une mise en oeuvre particulière, d'obtenir des courbes à concentration constante Co et taux de neutralisation variable.

d/ Titrages à concentration et volume variables-

Nous avons à faire à un dosage volumétrique classique.

A un volume $A(\text{cm}^3)$ de concentration C_o en réactif 1, on ajoute, à chaque cycle, un volume $a(\text{cm}^3)$ de concentration C_o' en réactif 2. Au n ème point, le taux d'avancement de la réaction et les concentrations des réactifs 1 et 2 sont données par:

$$x_n = \frac{n \cdot a \cdot C_o'}{A \cdot C_o} ; \quad C_n = C_o \times \frac{A}{A+na} ; \quad C'_n = C'_o \times \frac{na}{A+na}$$

Si avant de commencer le titrage, les $A(\text{cm}^3)$ de solution C_o en réactif 1 sont diluées, et si le même volume $a(\text{cm}^3)$ pour les additions de solution C'_o en réactif 2 est conservé, il est possible d'obtenir un réseau de courbes de concentrations différentes et variables en réactif 1. Par contre, le taux x de neutralisation est identique en chacun des points d'ordre n sur chacune des courbes. Une transformation permet alors d'obtenir le réseau à taux de neutralisation constant et à concentration variable.

Dans le cas très particulier où la variation de volume ($n \cdot a$) est négligeable, nous obtenons des courbes à concentration et à volume pratiquement constants (cf : I, 1.2.1.).

e/ Evolution des équilibres-

L'établissement des équilibres étant parfois plus ou moins lent, les mesures restent instables pendant un certain temps. Quelle que soit la cause de cette instabilité, il est évident que, sauf étude particulière de cinétique, les mesures définitives, pour être valables, ne doivent être faites que lorsque l'équilibre est atteint. Pour cela, nous avons procédé après chaque addition de réactif, à des enregistrements successifs, jusqu'à stabilisation des indications. L'allure du processus évolutif est ainsi automatiquement enregistrée et peut servir pour une éventuelle interprétation cinétique. Pour vérifier si les

courbes obtenues sont "réellement" stables, il convient d'allonger considérablement la durée du cycle élémentaire: si les courbes restent reproductibles c'est que le facteur temps peut être admis comme n'intervenant plus.

I, 2. CONDUCTIMETRIE-

Les mesures de conductivité de l'acide orthophosphorique sont effectuées à l'aide d'une cellule à conductivité de type classique (PHILIPS PW 9510).

Les solutions et la cellule de mesure sont maintenues dans l'enceinte thermorégulée à $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Les précautions de dégazage des solutions sont identiques à celles indiquées dans le cas des mesures potentiométriques.

Le conductimètre utilisé est un PHILIPS type PR 9500 à "oeil cathodique", sa précision, de l'ordre de 1/100 d'ohm, nous a paru suffisante.

La cellule a été étalonnée à l'aide d'une solution de chlorure de potassium de concentration égale à 0,1M [75].

I, 3- MESURE DES DENSITES DES LIQUIDES-

Les densités des solutions d'acide orthophosphorique de concentration variable ont été déterminées par pesée (dans un pycnomètre) et comparaison à l'eau bidistillée et dégazée. Toutes les opérations s'effectuent dans une enceinte thermorégulée dans laquelle nous avons également installé la balance de précision nécessaire pour effectuer les pesées.

I, 4- VISCOSIMETRIE-

La viscosité des solutions aqueuses d'acide orthophosphorique de concentration comprise entre 0,5M et 8M, a été déterminée à 25°C , en mesurant le temps nécessaire à ces solutions pour s'écouler dans un tube de verre capillaire préalablement étalonné à cet effet. L'appareillage est

un viscosimètre à capillaire, dérivé du Type OSTWALD, avec une série de 6 capillaires différents correspondant chacun à une gamme de viscosité, (Référence PROLABO 04 902.51 à 56).

I, 5. DIAGRAMMES D'EQUILIBRES TERNAIRES-

Les diagrammes d'équilibre isothermes, à la pression atmosphérique, qui permettent de déterminer la nature et la solubilité des sels en équilibre stable ou instable avec leurs solutions aqueuses ont été établis suivant la "méthode des restes" [76].

Les solutions de taux variables sont préparées par neutralisation partielle de solutions d'acide orthophosphorique.

Ces solutions sont ensuite placées dans un bain thermorégulé à la température choisie. La déshydratation progressive s'effectue dans des récipients spéciaux munis d'une tubulure latérale, qui permet de faire le vide, et d'un réservoir latéral qui peut recevoir un produit déshydratant (KOH , P_2O_5).

Les phases liquides et les sels en équilibre qui ont précipité sont analysés après quelques jours de contact. Les solutions sont agitées de façon permanente par des agitateurs magnétiques. Dans certains cas particuliers, les solutions sont concentrées sans agitation. L'absence d'agitation permet de mettre en évidence des équilibres métastables.

Les analyses des échantillons de solutions et de sels (prélevés et pesés) sont effectuées après dilution ou mise en solution. Un dosage potentiométrique "aller et retour" [72] à l'aide de solutions de base et d'acide de concentrations connues avec précision, permet d'atteindre le taux de neutralisation et la concentration.

Dans ce cas particulier, la durée du cycle de mesure est de 12 secondes, la base de temps étant de 6 secondes.

Le cycle simplifié est composé uniquement de deux temps:

1°- Agitation - Injection - Déroulement du papier (6 secondes)

2°- Equilibre et Pose Plume (6 secondes) .

La seringue S_1 contient une solution de potasse 3, 41M,

La seringue S_2 contient une solution d'acide chlorhydrique 2, 72M.

La solution à analyser est placée dans le "vase de mesure", les deux effilés des seringues S_1 et S_2 sont mis en place. La seringue S_1 est mise en marche programmée lorsque le ph atteint une première valeur choisie, par positionnement d'un minirupteur sur l'enregistreur, la seringue S_1 est arrêtée et la seringue S_2 mise en route. A partir de cet instant, le ph se met à décroître, lorsqu'une deuxième valeur choisie est atteinte, un deuxième minirupteur placé sur l'enregistreur arrête le programmeur.

L'ensemble du dosage dure quelques minutes, la courbe obtenue permet de déterminer le taux de neutralisation, la concentration analytique des solutions et le degré d'hydratation approximatif des sels isolés [72] .

Ces résultats numériques permettent d'établir les diagrammes d'équilibre.

I, 6. THERMOGRAVIMETRIE-

La méthode consiste essentiellement à suivre d'une manière continue la variation du poids d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Dans notre cas, cette variation de poids sera essentiellement due à une perte d'eau.

Si l'on fait décroître la température en présence de vapeur d'eau, il est également possible de suivre la rehydratation des échantillons.

L'appareillage utilisé comporte une thermobalance de CHEVENARD avec enregistrement des poids et des températures.

La vitesse de chauffe ou de refroidissement peut être réglée par plusieurs guides en carton épais [77, 78] , les régimes de chauffe que nous avons utilisés sont 10 °C/ heure et 50 °C/heure. L'appareillage a été modifié par nos soins [79] , afin que les repères sur les courbes d'enregistrement des températures et des masses s'effectuent automatiquement et simultanément à intervalles de temps réguliers.

Malgré les frottements et l'inertie des divers mécanismes, la précision sur les masses est de l'ordre de 0,5 mg. Les erreurs dues aux forces des courants de convections ascendants sont estimées par un essai "à blanc", effectué avec un creuset vide.

Pour éviter toute attaque du creuset par les sels alcalins étudiés, nous avons utilisé en permanence un creuset de platine. Le creuset est placé dans une cloche de silice pourvue de deux orifices situés aux extrémités supérieure et inférieure, ce qui permet, par débit constant d'air conditionné, de contrôler le degré d'humidité de l'atmosphère intérieure entourant le creuset.

I, 7. PRODUITS UTILISES-

1/ Eau - Pour la préparation des solutions et pour effectuer certaines dilutions, nous avons utilisé de l'eau bidistillée. Par suite de la carbonatation, cette eau peut avoir un ph voisin de 4,5. Par barbotage d'hydrogène, puis par dégazage sous vide (opération indispensable pour la bonne utilisation des seringue de notre ensemble automatique), il est possible de ramener le ph final à une valeur voisine de 6,2.

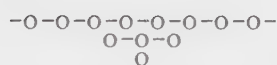
2/ Acide orthophosphorique- Pur pour analyser PROLABO densité 1,71, concentration 14,4 M.

3/ Solutions de potasse - sont préparées à partir d'hydroxyde de potassium, en pastilles, pur pour analyses de RIEDEL de HAEN, protégée de la carbonatation par des pièges à potasse.

4/ Hydrogène ou azote U - pureté 99,99%, fournis par la société AIR-LIQUIDE.

5/ Acide chlorhydrique - pur pour analyses- des "Laboratoires du Bois de Boulogne", densité = 1,19, concentration voisine de 14,5 M.

6/ Chlorure de potassium - pur pour analyses, de PROLABO, recristallisé une fois. Les solutions aqueuses de ce sel ont un ph dont la valeur est comprise entre 6,2 et 7,8.



II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

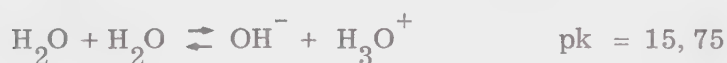
II, 1- POTENTIOMETRIE-

II, 1.1. Etalonnage des électrodes - Détermination des produits ioniques des solvants aqueux utilisés.

Diverses méthodes sont proposées dans la littérature pour déterminer la concentration des ions H^+ (ou H_3O^+) en solution [80, 81, 82, 83, 84, 85]. Nous avons préféré utiliser une méthode employée dans notre laboratoire qui a l'avantage de nous permettre de déterminer également le produit ionique (k_i) du solvant.

II, 1.1.1. Bases théoriques-

Considérons les deux équilibres acido-basiques de l'eau



Les couples acide-base dont les pK sont hors de l'intervalle défini précédemment donnent avec l'eau des réactions totales de dissociation et leurs pK apparents sont confondus avec les deux pK limites de l'eau.

Soit:



L'addition à l'eau (ou à un solvant aqueux) d'un "acide fort" ou d'une "base forte" se traduit respectivement par la formation quantitative d'ions H_3O^+ ou OH^- [86, 87, 88, 89].

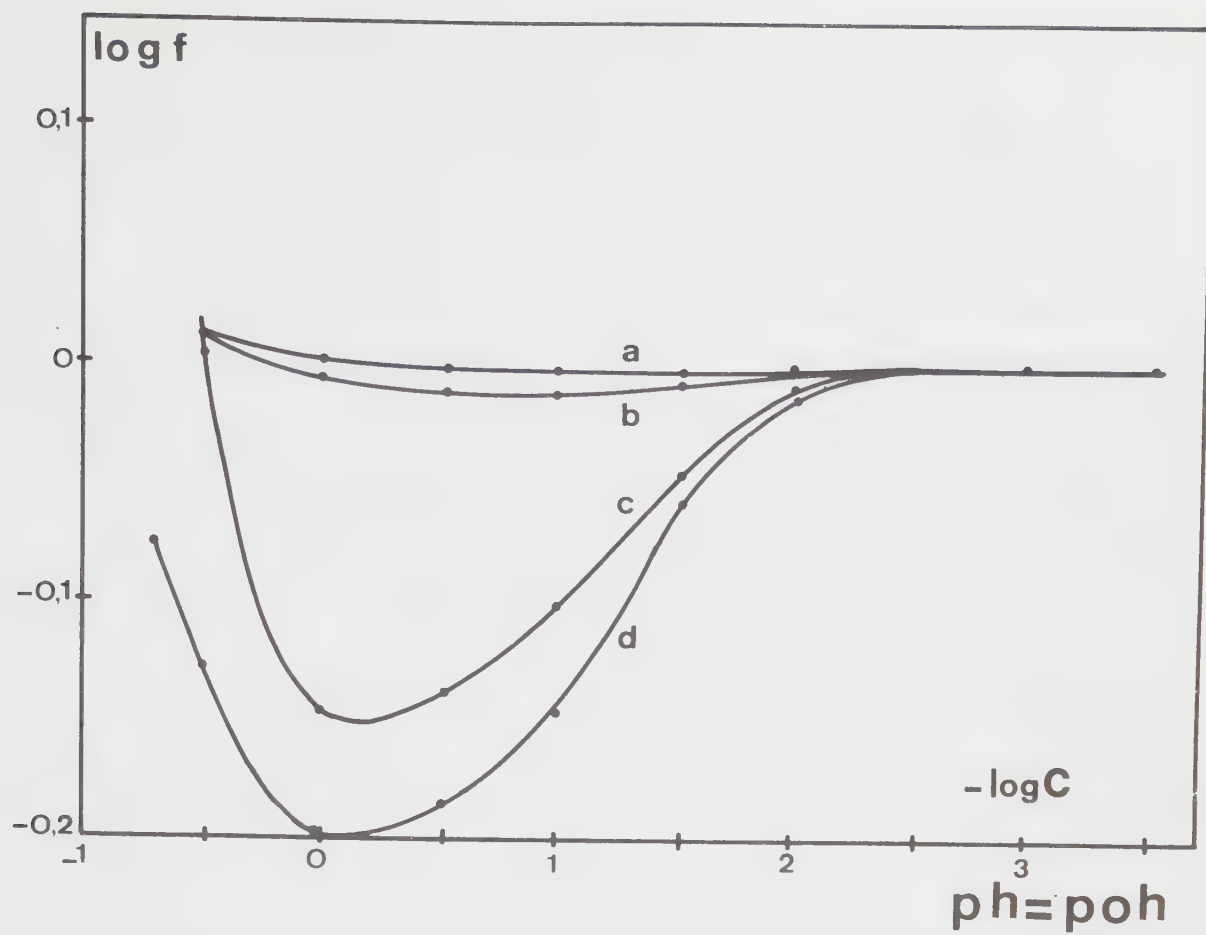


Fig. 4- Variation du rapport $f = \frac{[H^+]}{[AH]}$ ou $\frac{[OH^-]}{[BOH]}$ en fonction de la concentration C, à 25 °C.

a: $HClO_4$:

b: HCl

c: KOH

d: $NaOH$

Les solutions aqueuses dont la concentration analytique en "acide fort" ou en "base forte" sont connues avec précision peuvent donc être utilisées comme solutions étalons des ions H_3O^+ et OH^- [90, 91, 92].

Les concentrations de ces solutions ne doivent être ni trop faibles, parce que les erreurs dues à la présence du gaz carbonique de l'air, à la solubilité du verre, au pH du solvant deviennent trop importantes [72], ni trop fortes car l'hypothèse d'une dissociation totale n'est plus, dans ce cas, tout à fait acceptable, comme le montrent les courbes $\log f = f(\text{pC})$ (fig. 4), obtenues avec des solutions d'acide perchlorique et chlorhydrique et des solutions de soude et de potasse [93].

C'est pourquoi nous utilisons des solutions d'"acide fort" et de "base forte" dont les concentrations sont comprises entre 10^{-1} et 10^{-4} M, cet intervalle de concentrations rend de plus, les potentiels de jonctions E_j pratiquement négligeables [94, 95, 96, 97].

II, 1.1.2. Obtention de la droite "zone acide" $E_m = f(\text{pH})$ et de la droite "zone alcaline" $E_m = f(\text{pOH})$.

Les solutions initiales sont des solutions d'"acide fort" ou de "base forte" de concentration C_0 , de l'ordre de 1 M. En veillant particulièrement à l'étanchéité du "vase de mesure" et à la décarbonatation du solvant, une série de solutions est préparée, par dilution automatique à volume constant (I, 1.2.1.), ou par des dilutions manuelles successives.

Les forces électromotrices à l'équilibre, pour chacune des solutions successivement obtenues, sont relevées automatiquement ou manuellement.

En utilisant la dilution automatique à volume constant, la concentration passe de C_0 à $10^{-4}C_0$ environ, après 25 cycles de mesures ($n = 25$) (fig. 5).

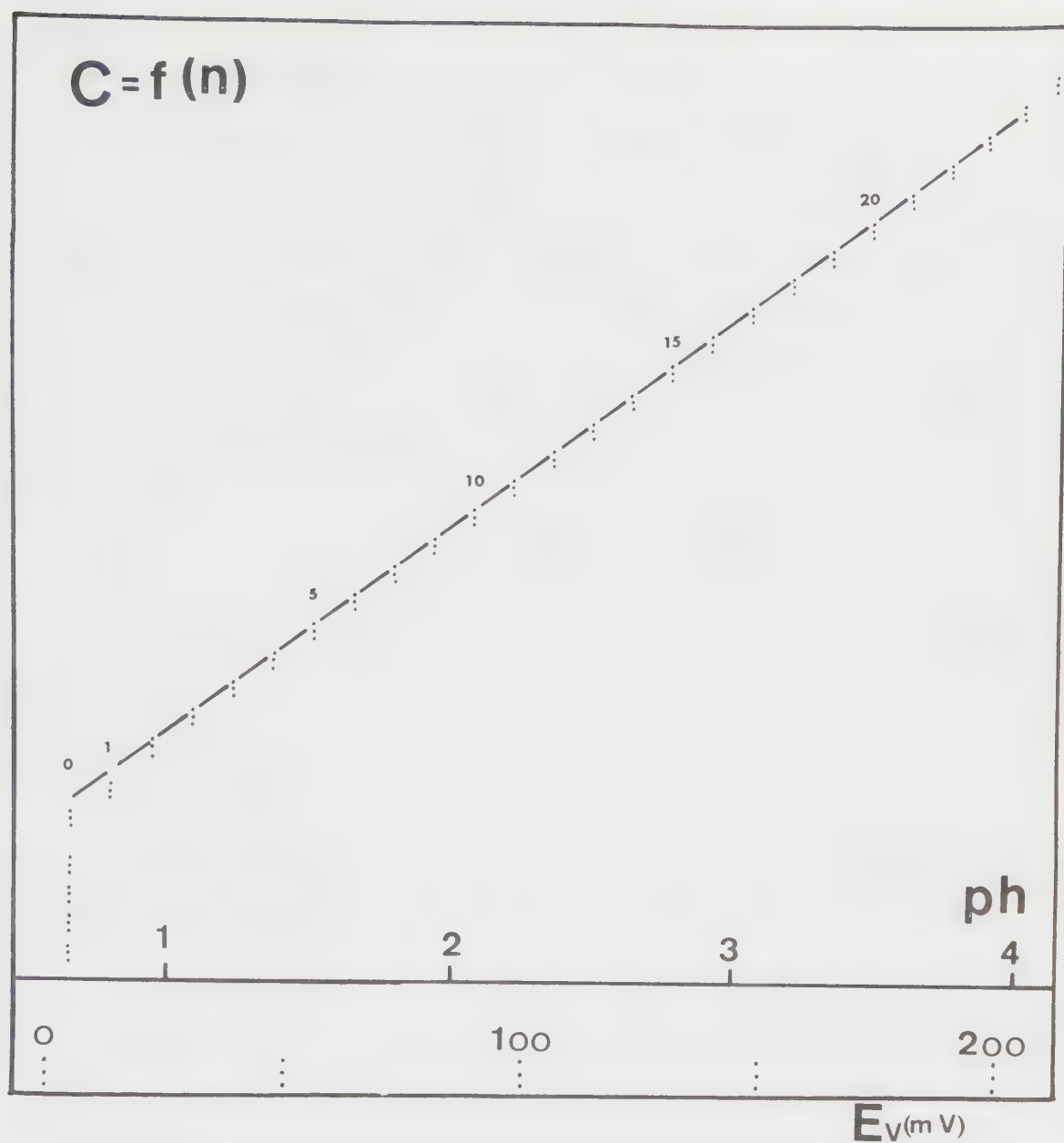


Fig. 5 - Dilution automatique de $HClO_4$, en milieu $NaClO_4 = 3 M$ à $25^\circ C$.

n : nombre de cycles de mesure.

II, 1.1.3. Etalonnages-

a/ Etalonnage de l'électrode à hydrogène.

Les courbes de dilution $E_H = f(pC)$, pour les acides chlorhydrique et perchlorique et les bases soude et potasse, sont approximativement des droites qui présentent cependant des écarts notables dans les régions de fortes et de très faibles concentrations. Pour des concentrations comprises entre $5 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ M, nous pouvons admettre que les droites de la "zone acide" et de la "zone alcaline" vérifient également la relation:

$$\left| \frac{\Delta E_H}{\Delta ph} \right| = \left| \frac{\Delta E_H}{\Delta poh} \right| = \frac{2,3 RT}{F}$$

soit en millivolts par unité ph: 55, 2 à 5°C; 59, 1 à 25 °C; 63, 1 à 45 °C et 67, 1 à 65 °C.

b/ Etalonnage des électrodes de verre.

Pour les électrodes de verre, il existe parfois une légère différence entre les pentes des droites de la "zone acide" et de la "zone alcaline".

Les électrodes de verre sont plus sensibles à la concentration des réactifs [94, 98, 99, 100] et à l'élévation de température, surtout en zone alcaline où leur linéarité est mise en défaut au-dessous de $poh = 2$.

Alors qu'en zone acide, la non linéarité de réponse n'apparaît que pour des ph voisins de 0. L'extrapolation graphique des droites $E_m = f(ph)$ et $E_m = f(poh)$ pour $ph = poh = 0$ permet d'atteindre les valeurs des potentiels E_o et E'_o , caractéristiques de l'électrode considérée.

II, 1.1.4. Détermination du produit ionique du solvant (ki)

Dans un solvant aqueux, nous avons la relation $ph + poh = pki$. Au point d'intersection des deux droites $E_m = f(ph)$ et $E_m = f(poh)$ (fig. 6), la relation $ph = poh = \frac{1}{2} pki$ est vérifiée. Ceci permet de déterminer graphiquement le produit ionique pki du solvant.

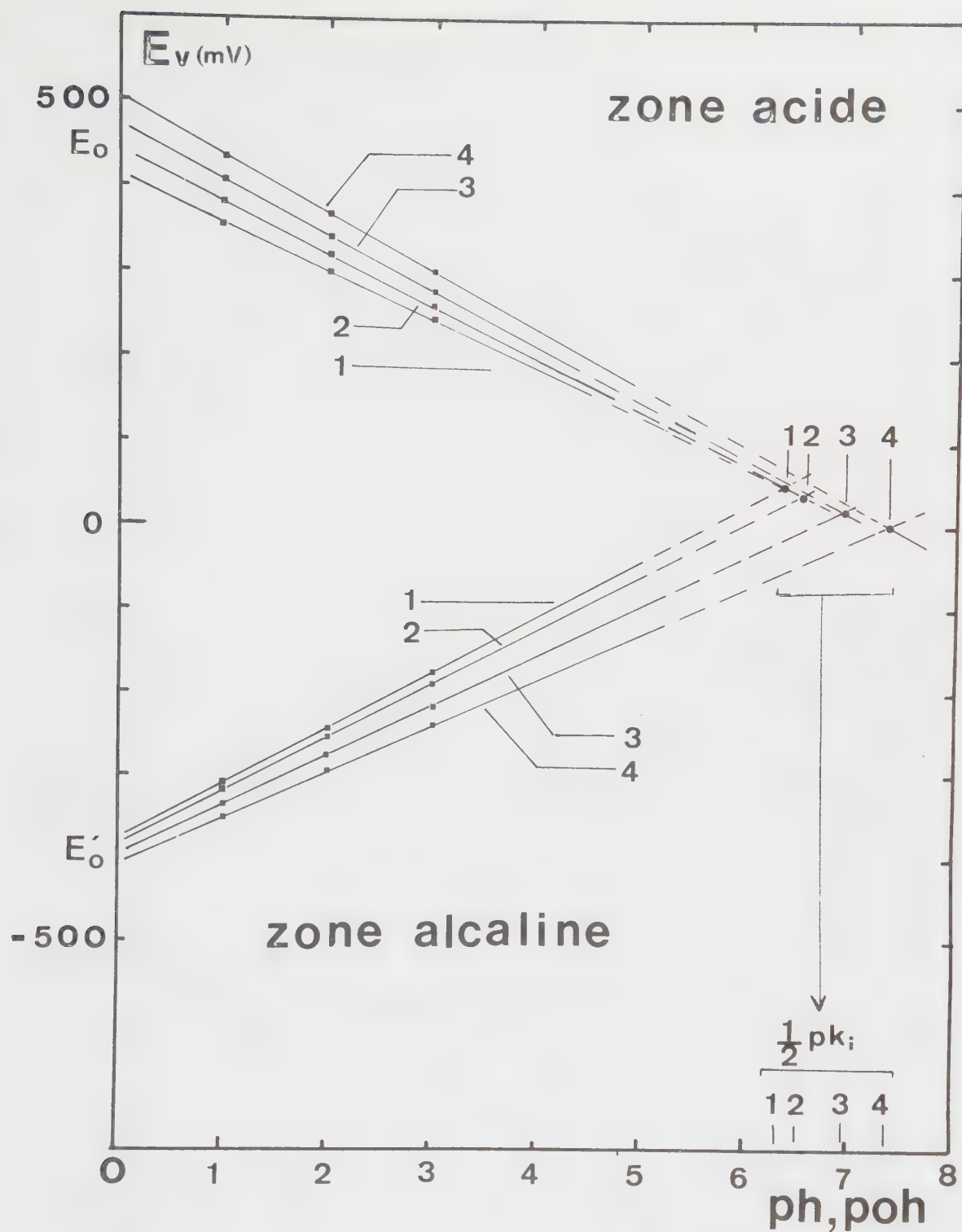


Fig. 6 - Etalonnage de l'électrode de verre et détermination du produit ionique k_i du solvant eau-KCl = 3 M

1 : à 05°C

2 : à 25°C

3 : à 45°C

4 : à 65°C

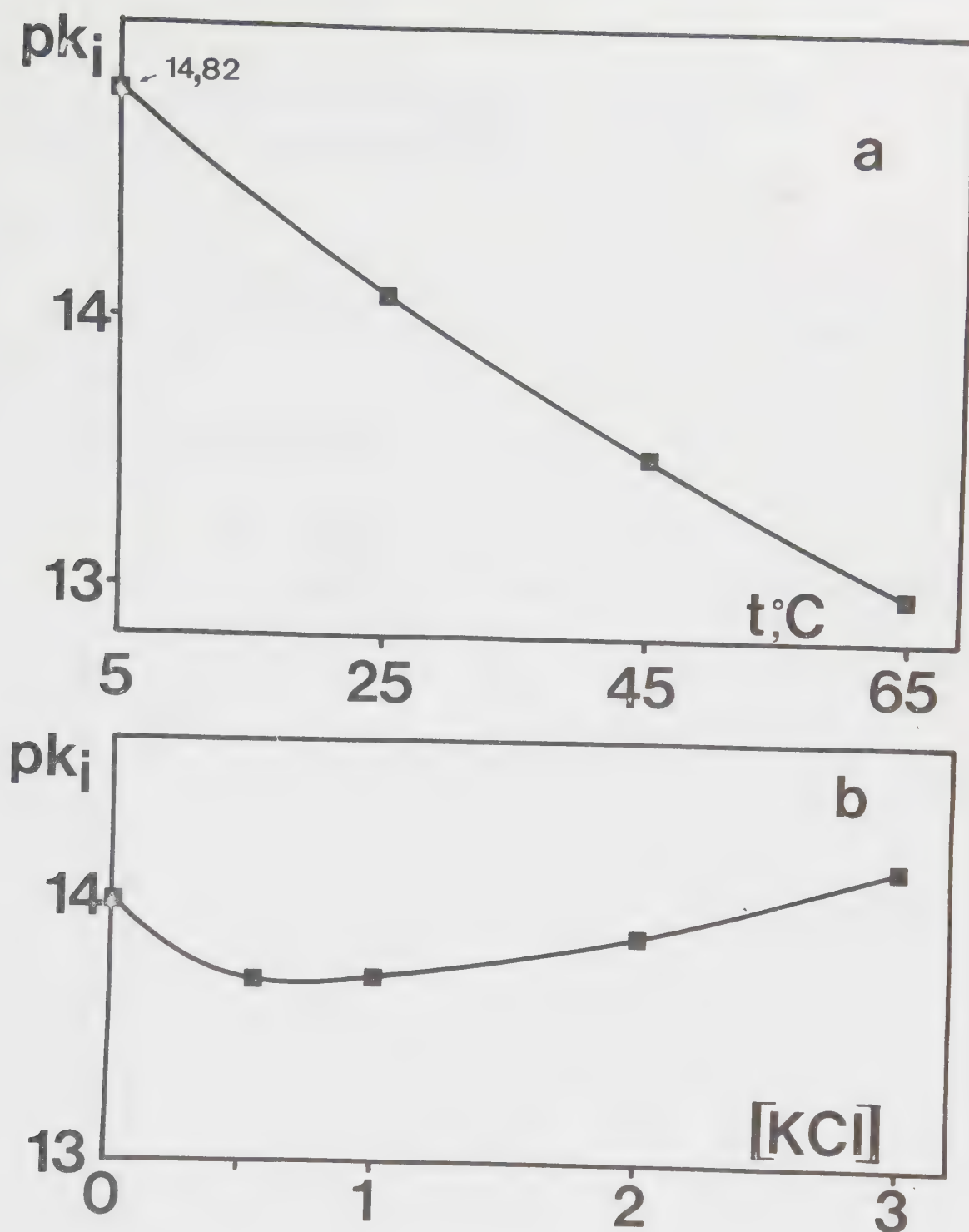


Fig. 7 - Variation du produit ionique en fonction de la température et de la force ionique.

7a : $pk_i = f(t^\circ)$ pour le solvant eau-KCl 3M ,

7b : $pk_i = f([KCl])$ pour le solvant eau-KCl, à $25^\circ C$.

La valeur du pki peut également être atteinte en divisant

$$\left| E_o - E_o' \right| \text{ par la pente moyenne } \left| \frac{\frac{\Delta E_m}{\Delta \text{ph}} + \frac{\Delta E_m}{\Delta \text{poh}}}{2} \right|$$

Les tableaux 2 et 3 résument les résultats obtenus dans le cas de deux étalonnages, l'un en fonction de la température, l'autre en fonction de la force ionique.

La figure 7 montre la variation du pki:

a: en fonction de la température

b: en fonction de la concentration en chlorure de potassium.

TABLEAU 2

ETALONNAGE DES ELECTRODES DE VERRE

milieu : KCl 3M
température: 5°C, 25°C, 45°C, 65°C
à 5°C: BECKMAN 39- 099 E3 basse température.
à 25°C, 45°C, 65°C : PHILIPS GA 110/02 .

ZONE "ACIDE" (HCl)

t°C	[H ⁺]	ph	EmV	[H ⁺]	ph	EmV	[H ⁺]	ph	EmV
B 5°C	1,02. 10 ⁻¹	0,991	+357,4	1,02. 10 ⁻²	1,991	+302,1	1,02. 10 ⁻³	2,991	+246, 7
25°C	1,02. 10 ⁻¹	0,991	+383,3	1,02. 10 ⁻²	1,991	+323,7	1,02. 10 ⁻³	2,991	+264,3
45°C	1,02. 10 ⁻¹	0,991	+408,2	1,02. 10 ⁻²	1,991	+344,7	1,02. 10 ⁻³	2,991	+281,1
65°C	1,02. 10 ⁻¹	0,991	+438,1	1,02. 10 ⁻²	1,991	+370,7	1,02. 10 ⁻³	2,991	+303,0

ZONE "BASIQUE" (KOH)

t°C	[OH ⁻]	poh	EmV	[OH ⁻]	poh	EmV	[OH ⁻]	poh	EmV
B 5°C	0,98. 10 ⁻¹	1,009	-346,7	0,98. 10 ⁻²	2,009	-292,2	0,98. 10 ⁻³	3,009	-237,5
25°C	0,98. 10 ⁻¹	1,009	-335,2	0,98. 10 ⁻²	2,009	-276,8	0,98. 10 ⁻³	3,009	-218,3
45°C	0,98. 10 ⁻¹	1,009	-314,3	0,98. 10 ⁻²	2,009	-251,5	0,98. 10 ⁻³	3,009	-188,8
65°C	0,98. 10 ⁻¹	1,009	-310,1	0,98. 10 ⁻²	2,009	-243,2	0,98. 10 ⁻³	3,009	-176,4

VALEURS DES pki, DES POTENTIELS STANDARDS ET DES PENTES ΔEm/ Δ ph

t°	B 5°C	25°C	45°C	65°C
pki graphique	14,82	14,13	13,48	12,96
Δ Em/Δ ph	55,3	59,5	63,6	67,5
Eo	411,2	442,3	469,6	506,1
Δ Em/Δ poh	54,6	58,5	62,7	66,9
E' o	-402,4	-395,6	-377,8	-366,3
pki calculé	14,80	14,20	13,42	12,98

TABLEAU 3

ETALONNAGE D'UNE ELECTRODE DE VERRE PHILIPS type GA/102, à 25°C.

KCl = 0M; 0,5M ; 1 M ; 2 M ; 3 M.

ZONE "ACIDE (HCl)

C(KCl)	$[H^+]$	ph	EmV	$[H^+]$	ph	EmV	$[H^+]$	ph	EmV
0 M	$0,99 \cdot 10^{-1}$	1,005	+376,2	$0,99 \cdot 10^{-2}$	2,005	+316,5	$0,99 \cdot 10^{-3}$	3,005	+257,8
0,5M	$0,83 \cdot 10^{-1}$	1,08	+366,9	$0,83 \cdot 10^{-2}$	2,08	+307,7	$0,83 \cdot 10^{-3}$	3,08	+248,3
1 M	$1,12 \cdot 10^{-1}$	0,95	+376,8	$1,12 \cdot 10^{-2}$	1,95	+317,8	$1,12 \cdot 10^{-3}$	2,95	+258,6
2 M	$1,07 \cdot 10^{-1}$	0,97	+378,2	$1,07 \cdot 10^{-2}$	1,97	+318,7	$1,07 \cdot 10^{-3}$	2,97	+259,3
3 M	$1,02 \cdot 10^{-1}$	0,991	+383,3	$1,02 \cdot 10^{-2}$	1,991	+323,7	$1,02 \cdot 10^{-3}$	2,99	+264,3

ZONE "BASIQUE" (KOH)

C(KCl)	$[OH^-]$	poh	EmV	$[OH^-]$	poh	EmV	$[OH^-]$	poh	EmV
0 M	$1,24 \cdot 10^{-1}$	0,907	-331,8	$1,24 \cdot 10^{-2}$	1,907	-273,8	$1,24 \cdot 10^{-3}$	2,907	-215,9
0,5M	$1,18 \cdot 10^{-1}$	0,930	-322,6	$1,18 \cdot 10^{-2}$	1,930	-264,3	$1,18 \cdot 10^{-3}$	2,930	-206,1
1 M	$1,42 \cdot 10^{-1}$	0,848	-324,6	$1,42 \cdot 10^{-2}$	1,848	-266,5	$1,42 \cdot 10^{-3}$	2,848	-208,3
2 M	$1,04 \cdot 10^{-1}$	0,983	-325,9	$1,04 \cdot 10^{-2}$	1,983	-267,7	$1,04 \cdot 10^{-3}$	2,983	-209,4
3 M	$0,98 \cdot 10^{-1}$	1,009	-335,2	$0,98 \cdot 10^{-2}$	2,009	-276,8	$0,98 \cdot 10^{-3}$	3,009	-218,3

VALEUR DES pki, DES POTENTIELS STANDARDS ET DES PENTES $\Delta Em / \Delta ph$.

C(KCl)	0 M	0,5 M	1 M	2 M	3 M
pki graphique	13,99	13,68	13,71	13,90	14,13
$\Delta Em / \Delta ph$	59,0	59,3	59,2	59,4	59,5
Eo	435,1	430,7	432,9	436,1	442,3
$\Delta Em / \Delta poh$	57,9	58,5	58,3	58,2	58,6
E'o	-383,8	-375,8	-373,8	-380,5	-395,6
pki calculé	14,01	13,69	13,73	13,89	14,19

II, 1. 2. Courbes de dilution $\text{ph} = f(\text{pC})$ de l'acide orthophosphorique.

Les courbes de dilution $\text{ph} = f(\text{pC})$ de l'acide orthophosphorique ont été effectuées à 25 °C.

Les résultats obtenus consignés dans les tableaux 4 et 4bis permettent de tracer les courbes de la figure 8.

TABLEAU 4

Variations du ph de solutions aqueuses d'acide orthophosphorique en fonction de la concentration dans l'eau.

Solvant eau-Electrode à hydrogène *				Solvant eau-Electrode de verre *			
C(M)	pC	EHm	ph	C(M)	pC	EVm	ph
10, 11	2, 997	-187	-0, 99	9, 02	1, 044	482, 3	-0, 80
8, 66	1, 062	-195	-0, 92	8, 02	1, 096	471, 5	-0, 60
7, 52	1, 124	-204	-0, 72	7, 22	1, 142	463, 4	-0, 48
6, 74	1, 172	-213	-0, 56	5, 78	1, 238	449, 3	-0, 24
6, 06	1, 218	-221	-0, 40	4, 81	1, 319	439, 8	-0, 08
4, 85	1, 314	-235	-0, 17	4, 13	1, 383	433, 9	+0, 02
4, 04	1, 394	-248	+0, 08	3, 61	1, 443	426, 8	+0, 14
3, 46	1, 461	-252	+0, 12	2, 88	1, 541	418, 6	0, 28
3, 03	1, 519	-258	+0, 22	2, 40	1, 620	410, 8	0, 42
2, 42	1, 617	-269	+0, 36	1, 80	1, 745	400, 9	0, 58
2, 02	1, 690	-280	0, 52	1, 44	1, 841	393, 8	0, 70
1, 51	1, 822	-289	0, 66	0, 72	0, 142	376, 1	1, 00
1, 21	1, 919	-294	0, 80	0, 36	0, 442	360, 7	1, 26
0, 60	0, 218	-306	1, 04	0, 18	0, 745	350, 1	1, 44
0, 30	0, 519	-321	1, 24	0, 090	1, 044	340, 7	1, 60
0, 15	0, 822	-332	1, 48	0, 072	1, 142	331, 3	1, 76
0, 12	0, 919	-331	1, 56	0, 036	1, 443	321, 8	1, 92
0, 06	1, 218	-351	1, 76				

(*) Dilution manuelle à volume variable.

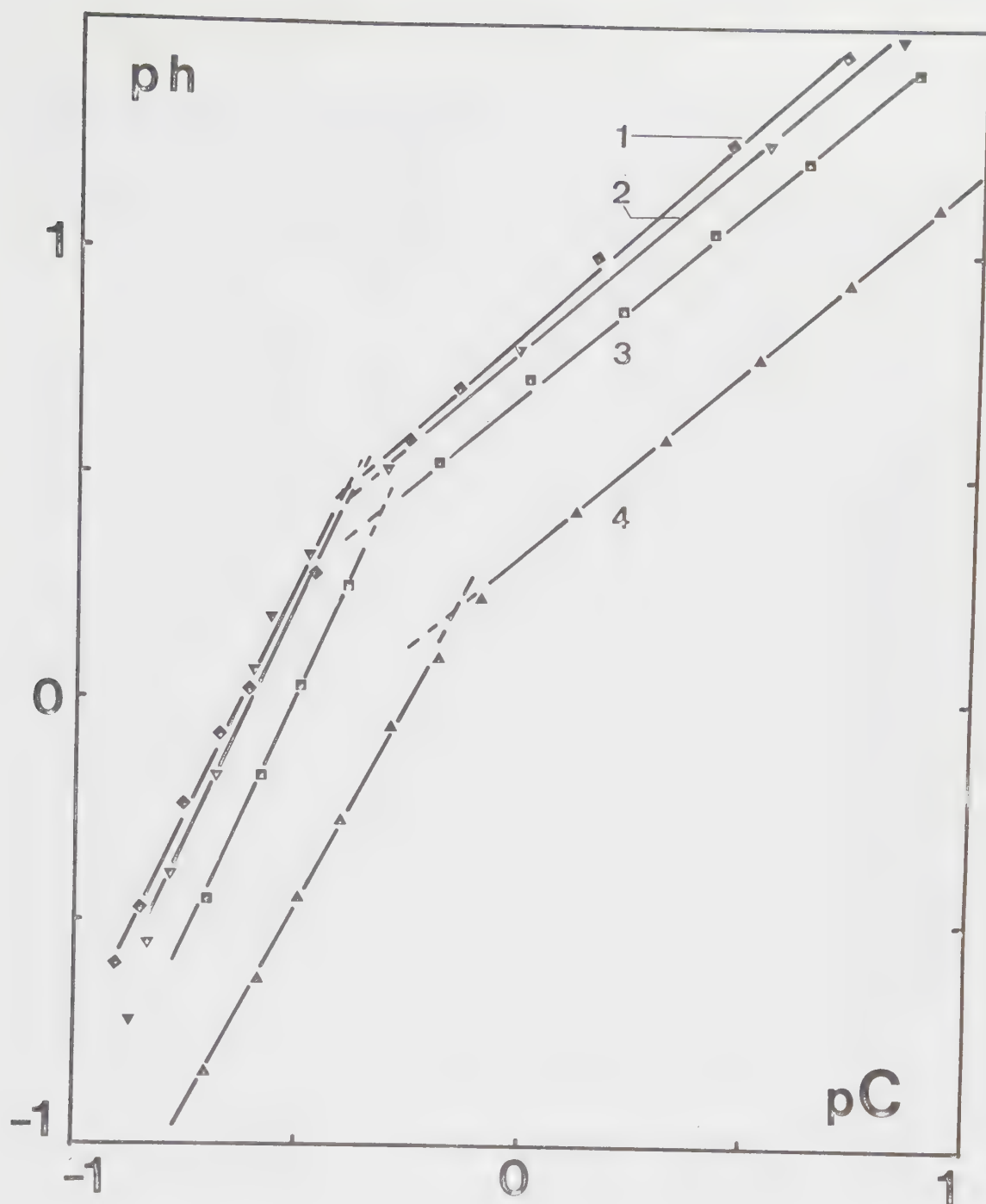


Fig. 8 - Courbe de variation du ph en fonction de la concentration C , en acide orthophosphorique, $\text{ph} = f(\text{pC})$, à 25°C .

1 = E_H , dans l'eau

2 = E_V , dans l'eau

3 = E_V , dans eau KCl 2M

4 = E_V , dans eau NaClO_4 2M

TABLEAU 4bis

Variations du ph des solutions d'acide orthophosphorique, dans les milieux eau-KCl 2M et eau-NaClO₄ 2M, à 25 °C.

Electrode de verre(*)		Solvant eau-KCl 2 M		Solvant eau-NaClO ₄ 2M	
C(M)	pC	EVm	ph	EVm	ph
5, 00	1, 301	462, 8	-0, 45	440, 9	-0, 83
3, 87	1, 412	446, 2	-0, 17	429, 6	-0, 64
3, 15	1, 502	434, 3	+0, 03	418, 2	-0, 45
2, 50	1, 602	421, 2	+0, 25	408, 0	-0, 28
1, 99	1, 701	412, 9	+0, 39	394, 3	-0, 05
1, 58	1, 801	404, 6	+0, 53	385, 9	+0, 09
1, 25	1, 903	398, 7	+0, 63	378, 2	+0, 22
0, 995	0, 002	392, 7	0, 73	371, 0	+0, 34
0, 790	0, 107	389, 8	0, 78	365, 6	+0, 43
0, 625	0, 204	383, 8	0, 88	359, 6	+0, 53
0, 500	0, 301	378, 5	0, 97	357, 6	+0, 58
0, 387	0, 412	374, 3	1, 04	350, 0	+0, 69
0, 315	0, 502	369, 0	1, 13	345, 3	+0, 77
0, 250	0, 602	364, 2	1, 21	340, 5	+0, 85
0, 199	0, 701	360, 1	1, 28	335, 1	+0, 94
0, 158	0, 801	354, 7	1, 37	329, 7	+1, 03
0, 125	0, 903	350, 0	1, 45	324, 9	+1, 11
0, 099	1, 002	345, 9	1, 52	320, 1	1, 19
0, 079	1, 107	341, 7	1, 59	314, 8	1, 28
0, 062	1, 204	336, 9	1, 67	307, 6	1, 40
0, 050	1, 301	331, 5	1, 76	302, 2	1, 49

(*) Dilution automatique à volume constant.

II, 1.3. Réseau des courbes de dilution $ph = f(pC)_x$.

II, 1.3.1. Dilution à volume constant (Cf: I, 1.2.1.)

Nous avons choisi une dilution à volume constant qui nous permette de passer de la concentration C_0 à la concentration $C_0/10$ en 50 cycles de mesure ($C_n = 0,1 C_0$ pour $n = 50$), ce qui se traduit par $-\log(1 + a/A) = 0,0200$, ou encore $\frac{A}{A + a} = 0,9550$. Nous avons choisi le volume a (cm^3) égal à 38 "tops" d'une seringue de "top moyen" égal à $0,6247 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$, ce qui implique un volume $A = 5,040 \text{ cm}^3$.

Le volume de $5,040 \text{ cm}^3$ est prélevé à l'aide d'une pipette jaugée de 5 cm^3 dont nous avons légèrement déplacé le repère inférieur, après étalonnage préalable. Le tableau 5 donne la valeur du coefficient $D = \frac{C_n}{C_0}$ pour les cinquante premiers points. Après chaque série de cinquante points, il suffit de multiplier par 0,1.

TABLEAU 5

Valeurs du coefficient $D = \frac{C_n}{C_0}$, en fonction du nombre n de cycle de mesure pour la "dilution automatique" utilisée.

n	$D = \frac{C_n}{C_0}$	n	$D = \frac{C_n}{C_0}$	n	$D = \frac{C_n}{C_0}$
0	1,0000	17	0,45710	34	0,20891
1	0,95500	18	0,43653	35	0,19950
2	0,91205	19	0,41688	36	0,19052
3	0,87100	20	0,39812	37	0,18194
4	0,83180	21	0,38020	38	0,17375
5	0,79436	22	0,36309	39	0,16593
6	0,75861	23	0,34675	40	0,15846
7	0,72447	24	0,33114	41	0,15132
8	0,69186	25	0,31623	42	0,14451
9	0,66072	26	0,30199	43	0,13800
10	0,63093	27	0,20840	44	0,13179
11	0,60258	28	0,27542	45	0,12585
12	0,57546	29	0,26302	46	0,12018
13	0,54956	30	0,25118	47	0,11477
14	0,52482	31	0,23987	48	0,10960
15	0,50120	32	0,22907	49	0,10466
16	0,47864	33	0,21876	50	0,0998

II, 1.3.2. Réseaux de courbes de dilution pour $0 \leq x \leq 1$ en milieu

KCl 3M à 5°C; 25 °C; 45 °C; 65 °C.

Les solutions initiales de concentration $C_0 = 2M$ et de taux de neutralisation x respectivement égaux à 0; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00, sont préparées en mélangeant des quantités convenablement choisies de deux solutions de concentration 2M, l'une en acide orthophosphorique (H_3PO_4 , $x = 0$), l'autre en dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 , $x = 1$).

Chacune des solutions ainsi obtenue, en milieu KCl 3M est diluée automatiquement, comme indiqué précédemment, par une solution de KCl 3M. Le potentiel à l'équilibre pour chacun des points est relevé. Les résultats des expériences effectuées à quatre températures différentes (5, 25, 45, 65 °C) permettent d'obtenir les réseaux $ph = f(pC)_x$: fig. 9.

Dans chaque cas, il est tenu compte des légères variations de concentration qui résultent des changements de volume en fonction de la température.

II, 1.3.3. Réseaux de courbes de dilution pour $1 \leq x \leq 2$ en milieu KCl 3M, à 5°C; 25 °C; 45°C; 65 °C.

Les solutions de concentration $C_0 = 1 M$ et de taux de neutralisation x respectivement égaux à 1,00; 1,10; 1,20; 1,30; 1,40; 1,50; 1,60; 1,70; 1,80; 1,90; 2,00, sont préparées en mélangeant des quantités convenablement choisies de deux solutions en milieu KCl 3M de concentration 1 M, l'une en dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 , $x = 1$), l'autre en hydrogénophosphate de potassium (K_2HPO_4 , $x = 2$).

Les solutions de taux variables sont ensuite diluées automatiquement à volume constant, par une solution de KCl 3M.

Les résultats des expériences effectuées à quatre températures différentes permettent d'obtenir les réseaux $ph = f(pC)_x$: fig. 10.

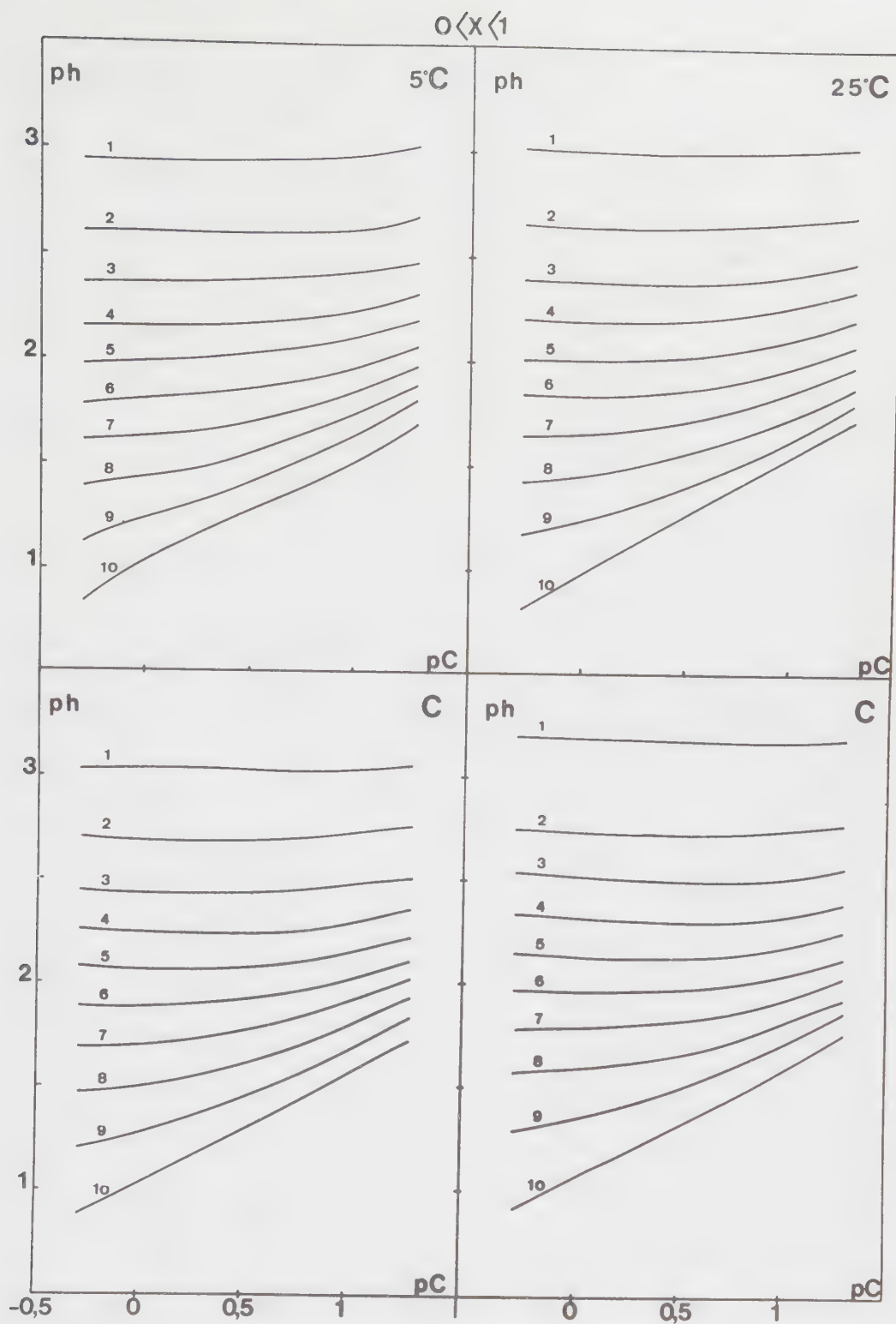


Fig. 9 - Réseau des courbes de dilution $\text{ph} = f(\text{pC})$ à taux de neutralisation variable, compris entre 0 et 1, à 05°C, 25°C, 45°C, 65°C.

1 : $x = 0,90$	5 : $x = 0,50$	9 : $x = 0,10$
2 : $x = 0,80$	6 : $x = 0,40$	10 : $x = 0,0$
3 : $x = 0,70$	7 : $x = 0,30$	
4 : $x = 0,60$	8 : $x = 0,20$	

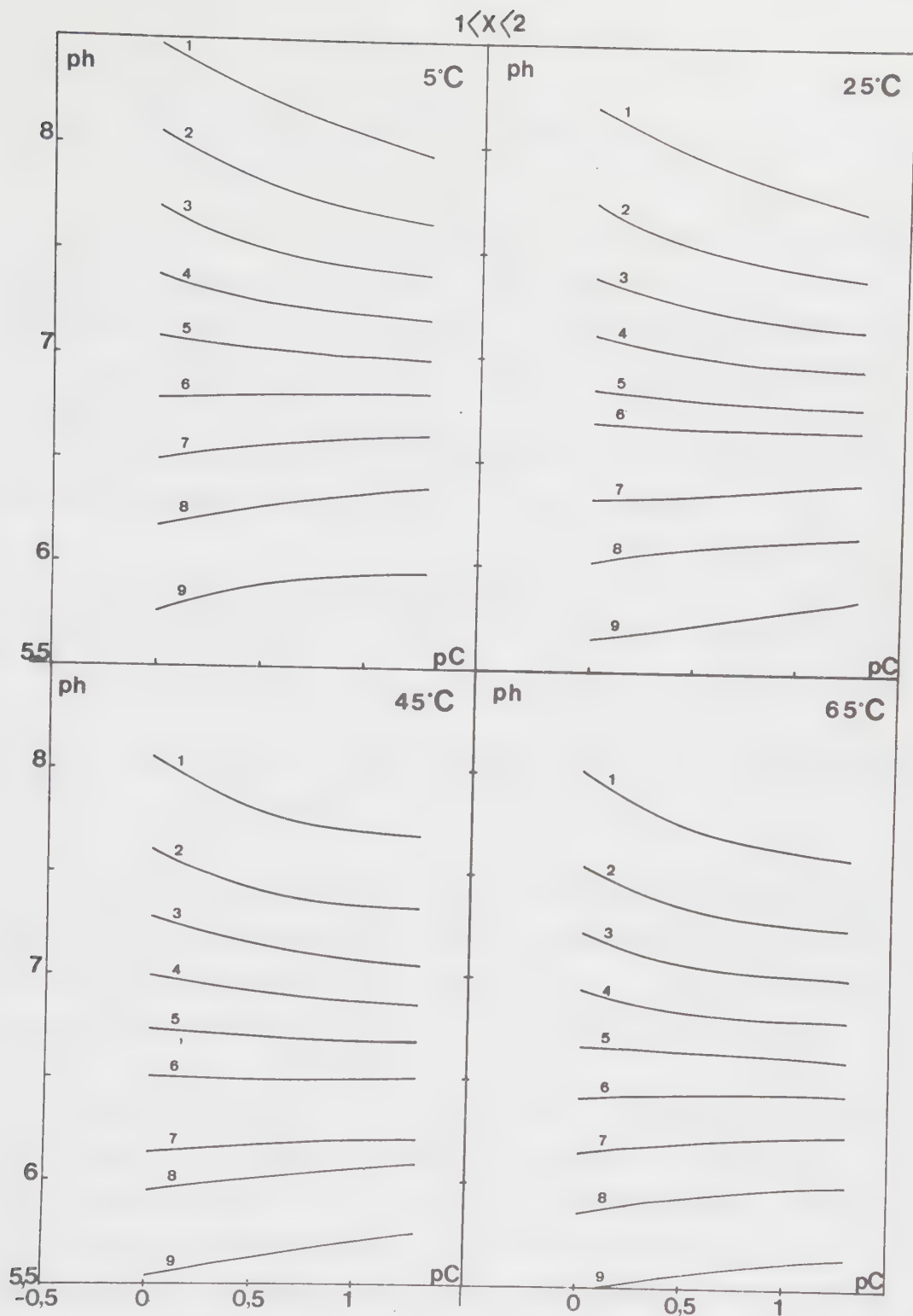


Fig. 10 - Réseau des courbes de dilution $\text{ph} = f(\text{pC})$, à taux de neutralisation variable compris entre 1 et 2:

a : 05°C	b : 25°C	c : 45°C	d : 65°C
1 : $x = 1,90$	4 : $x = 1,60$	7 : $x = 1,30$	
2 : $x = 1,80$	5 : $x = 1,50$	8 : $x = 1,20$	
3 : $x = 1,70$	6 : $x = 1,40$	9 : $x = 1,10$	

II, 1.3.4. Réseaux de courbes de dilution pour $2 \leq x \leq 3$ en milieu KCl 3M,
à 5 °C; 25 °C; 45 °C; 65 °C .

Les solutions de concentration $C_0 = 2M$ et de taux de neutralisation respectivement égaux à 2,00; 2,10; 2,20; 2,30; 2,40; 2,50; 2,60; 2,70; 2,80; 2,90; 3,00, sont préparées comme précédemment, en milieu KCl 3M, par mélange d'une solution 2M en sel de taux 2 (K_2HPO_4) et d'une solution 2 M en sel de taux 3 (K_3PO_4).

Par dilution automatique de ces solutions, nous obtenons aux quatre températures choisies, les réseaux $ph = f(pC)_x$: fig. 11.

Pour les valeurs les plus alcalines du ph ($poh \approx 2$), il a été tenu compte de la non linéarité de réponse de l'électrode de verre (cf. II, 1.1.3.)

II, 1.3.5. Réseaux de courbes de dilution, à 25 °C, pour des milieux 0,5 M,
1 M et 2 M en KCl.

En vue d'étudier l'influence de la température sur les équilibres de dissociation et d'association, susceptibles d'exister dans les solutions d'acide orthophosphorique, nous avons établi à 5 °C, 25 °C, 45 °C et 65 °C, les réseaux de courbes $ph = f(pC)_x$, en milieu KCl 3M.

Dans un deuxième temps, nous étudions l'influence de la variation de force ionique sur ces mêmes équilibres. Pour cela, nous réalisons, à 25 °C, les réseaux de courbes $ph = f(pC)_x$ dans les milieux 0,5 M, 1 M et 2 M en KCl. Les courbes déjà obtenues à 25 °C en milieu KCl 3 M viendront compléter cet ensemble. Comme dans le cas précédent, nous avons divisé notre travail en trois parties:

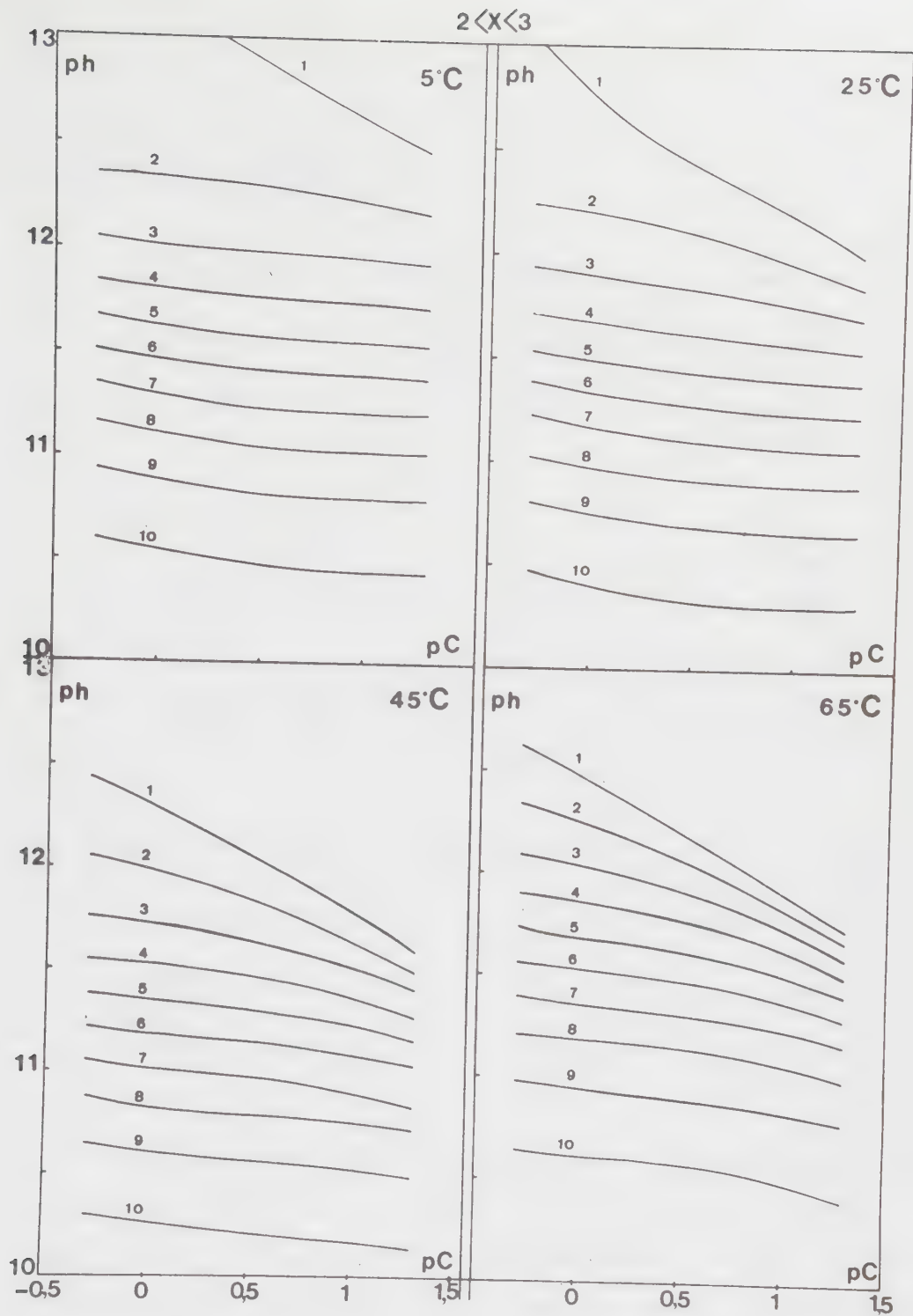


Fig. 11 - Réseau des courbes de dilution $\text{ph} = f(\text{pC})$, à taux de neutralisation variable compris entre 2 et 3.

a : 05°C

b : 25°C

c : 45°C

d : 65°C

1 : $x = 3,00$

6 : $x = 2,50$

2 : $x = 2,90$

7 : $x = 2,40$

3 : $x = 2,80$

8 : $x = 2,30$

4 : $x = 2,70$

9 : $x = 2,20$

5 : $x = 2,60$

10 : $x = 2,10$

II, 1.3.5.1. Taux: $0 \leq x \leq 1$

Réseau $ph = f(pC)_x$ en milieu 0,5 M KCl

Réseau $ph = f(pC)_x$ en milieu 1 M KCl

Réseau $ph = f(pC)_x$ en milieu 2 M KCl

II, 1.3.5.2. Taux: $1 \leq x \leq 2$

Réseau $ph = f(pC)_x$ en milieu 0,5 M en KCl

Réseau $ph = f(pC)_x$ en milieu 1 M en KCl

Réseau $ph = f(pC)_x$ en milieu 2 M en KCl

II, 1.3.5.3. Taux: $2 \leq x \leq 3$

Réseau $ph = f(pC)_x$ en milieu 0,5 M en KCl

Réseau $ph = f(pC)_x$ en milieu 1 M en KCl

Réseau $ph = f(pC)_x$ en milieu 2 M en KCl

Les solutions initiales de concentration C_0 , ont été préparées à l'aide de solutions des sels potassiques de taux 1; 2; et 3, en milieu 0,5 M, 1 M et 2 M en KCl. La dilution automatique à volume constant est réalisée dans chacun des cas, en injectant la solution de concentration appropriée en KCl.

L'ensemble des dilutions réalisées, nous permet de disposer, pour chacune des trois zones de taux définies, de quatre réseaux de dilution $ph = f(pC)_x$ dans chacun des milieux choisis.

II, 1.4. Courbes de titrage $\text{ph} = f(x)_C$

Nous avons effectué automatiquement les courbes de titrage $\text{ph} = f(x)_C$ à 25 °C, pour des solutions d'acide orthophosphorique en solution aqueuse (en l'absence de sel neutre) et une solution d'acide pyrophosphorique, en milieu KCl 3M.

II, 1.4.1. Courbes de titrage de l'acide orthophosphorique.

Deux solutions de concentration 2 M et 0,05 M ont été neutralisées par de la potasse 8,62 M.

Ces deux courbes (fig. 12) permettent de mettre en évidence l'influence de la dilution sur la forme de la courbe de titrage à force ionique variable.

II, 1.4.2. Courbe de titrage de l'acide pyrophosphorique, en milieu KCl 3 M.

Une solution d'acide pyrophosphorique fraîchement préparée par passage sur résines échangeuses d'ions d'une solution environ 0,1 M en $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, puis conservée à une température voisine de 0 °C, sert de solution mère [102]. Nous avons dilué celle-ci au dixième par une solution de KCl 3,33 M, puis le titrage est effectué à l'aide d'une solution de potasse 0,52 M en milieu KCl 3 M, (fig. 13), ce qui donne de l'acide pyrophosphorique 0,1 M en milieu KCl 3 M, titré par de la potasse en milieu KCl 3 M également.

Compte tenu du rapport des concentrations de la potasse (0,52 M) et de l'acide pyrophosphorique (0,01 M), nous pouvons admettre que le volume est resté constant.

Cette courbe a été effectuée en vue d'atteindre les valeurs des constantes de dissociation de l'acide pyrophosphorique.

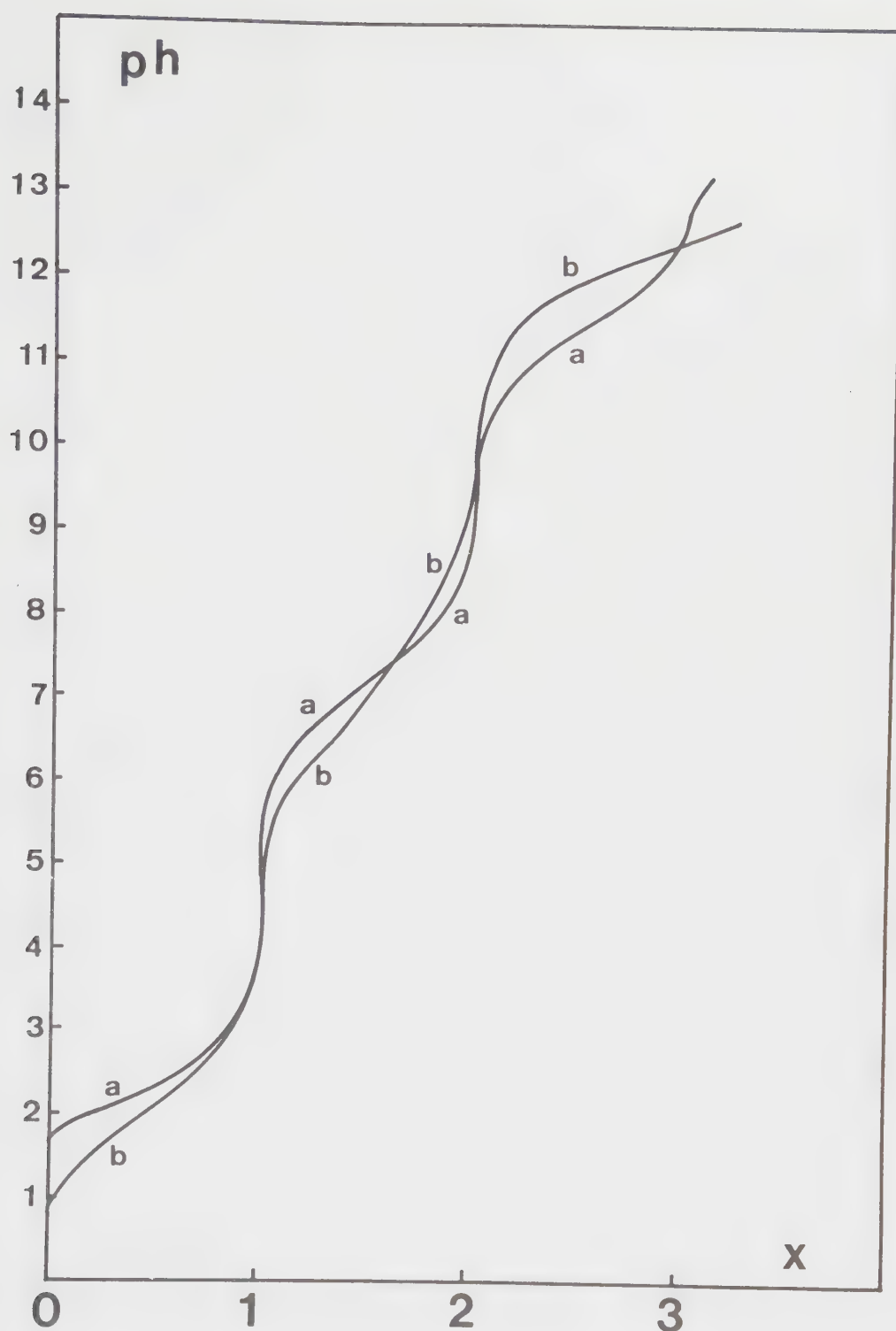


Fig. 12 - Courbe de neutralisation $\text{ph} = f(x)_C$ de l'acide orthophosphorique, à 25°C, dans l'eau.

a : $C = 2 \text{ M}$

b : $C = 0,05 \text{ M}$

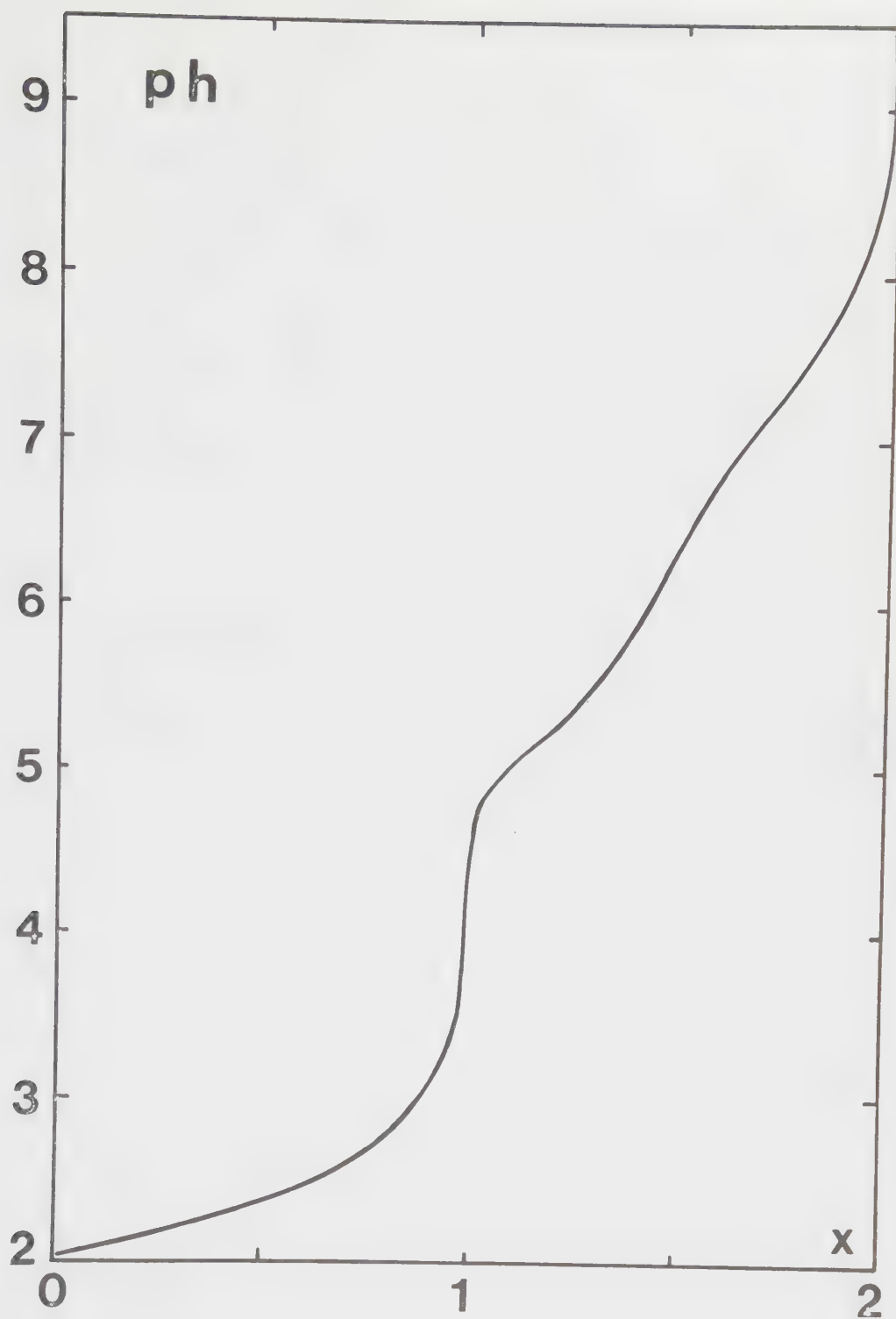


Fig. 13 - Courbe de neutralisation $\text{ph} = f(x)_C$ de l'acide pyrophosphorique, à 25°C , en milieu $\text{KCl } 3\text{M}$ - $C = 0,1 \text{ M}$.

II. 2. CONDUCTIMÉTRIE-

II, 2.1. Etalonnage de la cellule: détermination de la constante.

La cellule de conductivité de marque PHILIPS a été étalonnée à 25 °C, à l'aide d'une solution de KCl 0,1 M, de conductivité donnée [75]

$\Lambda = 12856,0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ soit $\rho = 77,785 \Omega \text{ cm}$. Notre cellule indique, immergée dans celle-ci, une résistance $R = 59,24 \Omega$ d'où

$$k = \frac{77,785}{59,24} = 1,313.$$

II, 2.2. Vérification de la méthode expérimentale:

Détermination de la conductivité limite de l'acide chlorhydrique.

Les résultats des mesures effectuées sont consignés dans le tableau 6.

TABLEAU 6

Tableau récapitulatif des mesures conductimétriques.

(Etalonnage par mesure de la conductivité limite de l'acide chlorhydrique).

C (M)	pC	R(lu)	k	ρ	$\chi = \frac{1}{\rho}$	$\Lambda_e = \frac{\chi}{C} 10^3$	log Λ_e
0,001	3,000	$1,810 \cdot 10^3$	1,313	$2,377 \cdot 10^3$	$0,4207 \cdot 10^{-3}$	420,7	2,624
0,005	2,301	$0,3669 \cdot 10^3$	"	$0,4817 \cdot 10^3$	$2,076 \cdot 10^{-3}$	415,2	2,618
0,01	2,000	$0,1851 \cdot 10^3$	"	$0,2341 \cdot 10^3$	$4,113 \cdot 10^{-3}$	411,3	2,614
0,02	1,699	$0,0936 \cdot 10^3$	"	$0,1229 \cdot 10^3$	$8,134 \cdot 10^{-3}$	406,7	2,609
0,05	1,301	$0,3823 \cdot 10^2$	"	$0,5020 \cdot 10^2$	$1,992 \cdot 10^{-2}$	398,4	2,590
0,10	1,000	$0,1950 \cdot 10^2$	"	$0,2560 \cdot 10^2$	$3,906 \cdot 10^{-2}$	390,6	2,5917
* 10^{-4}						424,5 *	2,628 *

* : Valeur obtenue par extrapolation sur le graphe $\log \Lambda_e = f(\text{pC})$ (fig. 14).

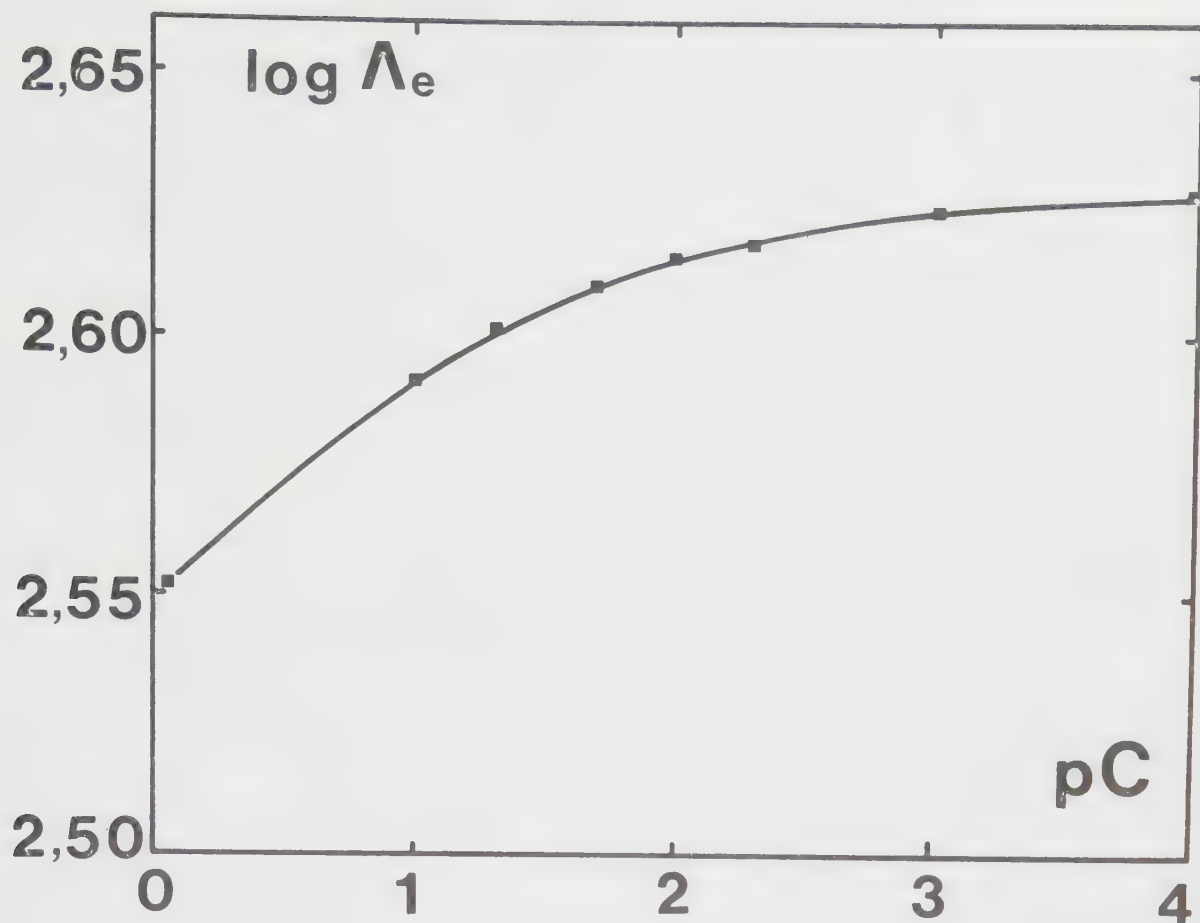


Fig. 14 - Courbe de variation de la conductivité équivalente Λ_e (mhos), de l'acide chlorhydrique, en fonction de la concentration C , à 25°C.

La valeur de la conductivité équivalente à une concentration de 10^{-4} M obtenue par extrapolation (424, 5) est en bon accord avec celle obtenue par addition de $\Lambda \text{H}^+ = 350$ et $\Lambda \text{Cl}^- = 75,5$ données dans la littérature [102] , $(350 + 75,5 = 425,5)$.

II, 2.3. Conductibilité des solutions d'acide orthophosphorique.

Les résultats obtenus à 25 °C pour des solutions de concentrations comprises entre 0,01 et 8 M sont consignés dans le tableau 7.

TABLEAU 7

Variation de la conductibilité des solutions aqueuses d'acide orthophosphorique en fonction de la concentration.

C (M)	pC	R lu	k	ρ	$\chi = \frac{1}{\rho}$	$\Lambda e = \frac{\chi}{C} 10^3$	$\log \Lambda e$
0,01	2,000	$0,833 \cdot 10^3$	1,313	$1,094 \cdot 10^3$	$0,914 \cdot 10^{-3}$	91,42	1,961
0,05	1,301	$0,1912 \cdot 10^3$	"-	$0,251 \cdot 10^3$	$3,990 \cdot 10^{-3}$	79,80	1,902
0,10	1,000	$1,0244 \cdot 10^2$	"-	$0,1345 \cdot 10^3$	$7,432 \cdot 10^{-3}$	74,32	1,871
0,20	0,699	$0,5391 \cdot 10^2$	"-	$0,7078 \cdot 10^2$	$1,4128 \cdot 10^{-2}$	70,64	1,849
0,50	0,301	$0,2337 \cdot 10^2$	"-	$0,3069 \cdot 10^2$	$3,258 \cdot 10^{-2}$	65,17	1,814
1,00	0,00	$0,1238 \cdot 10^2$	"-	$0,1626 \cdot 10^2$	$6,149 \cdot 10^{-2}$	61,49	1,788
2,00	$\bar{1},699$	$0,6543 \cdot 10^1$	"-	$0,8591 \cdot 10^1$	$1,164 \cdot 10^{-1}$	58,22	1,765
3,00	$\bar{1},523$	$0,4971 \cdot 10^1$	"-	$0,6527 \cdot 10^1$	$1,532 \cdot 10^{-1}$	51,05	1,708
4,00	$\bar{1},398$	$0,4760 \cdot 10^1$	"-	$0,6250 \cdot 10^1$	$1,600 \cdot 10^{-1}$	40,00	1,602
6,00	$\bar{1},222$	$0,5263 \cdot 10^1$	"-	$0,6910 \cdot 10^1$	$1,447 \cdot 10^{-1}$	24,11	1,382
8,00	$\bar{1},097$	$0,5832 \cdot 10^1$	"-	$0,7657 \cdot 10^1$	$1,306 \cdot 10^{-1}$	16,33	1,213

Les valeurs du tableau 7 permettent de tracer la courbe $\log \Lambda e = f(\text{pC})$ (fig. 15).

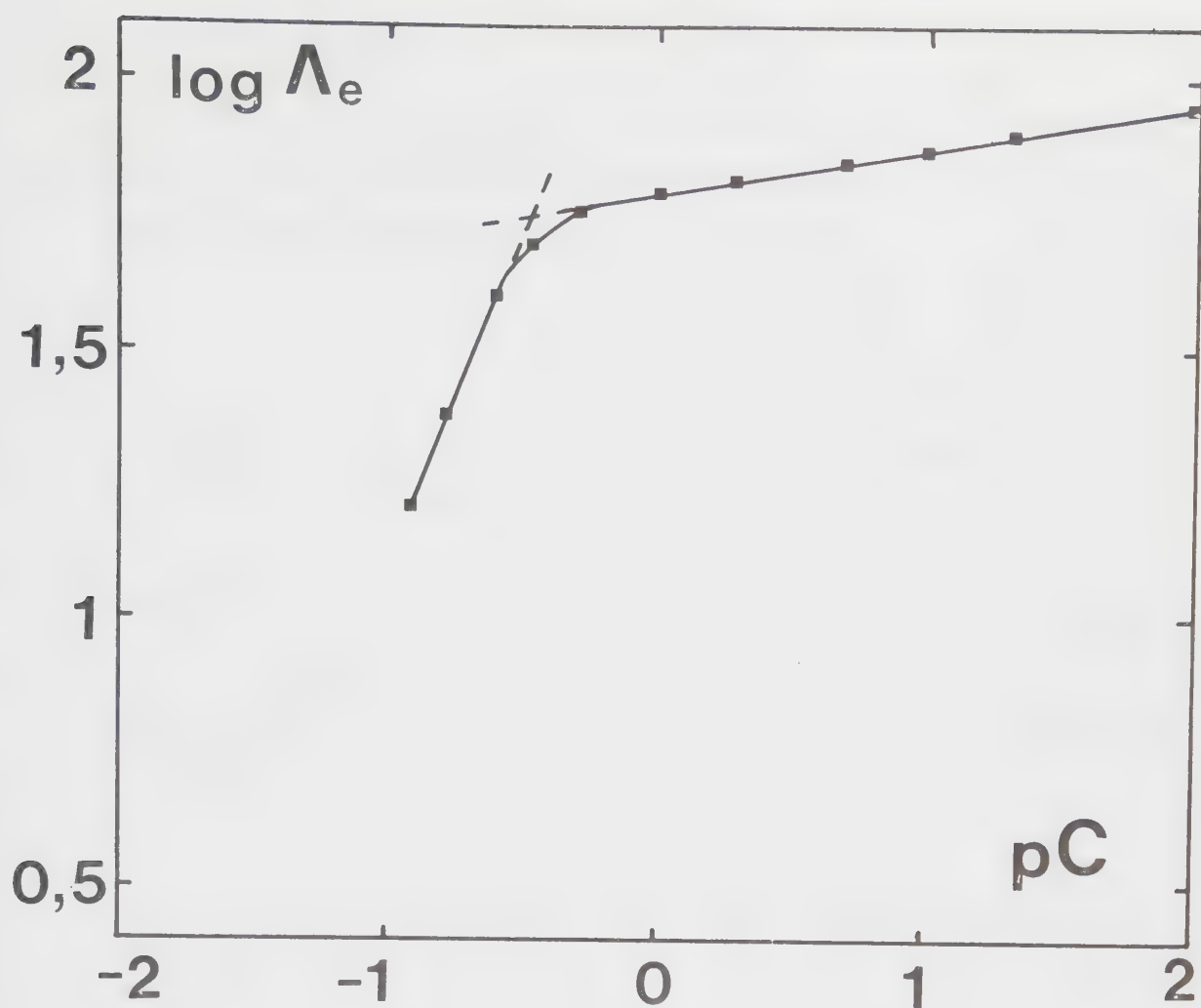


Fig. 15 - Courbe de variation de la conductivité équivalente Λ_e (mhos) de l'acide orthophosphorique, en fonction de la concentration C , à 25°C.

II, 3. VISCOSIMETRIE-

Les mesures de viscosité, à 25 °C des solutions d'acide orthophosphorique de concentration variable, exprimée en mol par litre, nous donnent le tableau 8, à partir duquel nous traçons la figure 16.

TABLEAU 8

Variation de la viscosité des solutions aqueuses d'acide orthophosphorique en fonction de la concentration.

concentration M	0 *	0, 5	1, 00	2, 00	3, 00	4, 00	5, 00	6, 00	7, 00	8, 00
viscosité $\pm$ 0, 05 en centipoise	0, 88 *	0, 95	1, 15	1, 50	1, 85	2, 60	3, 40	4, 20	5, 10	5, 95

La valeur de la viscosité de l'eau, obtenue par extrapolation pour $c = 0$, (*) est en bon accord avec celle donnée dans la littérature: 0, 894 centipoise [102].

II. 4 MESURE DES DENSITES-

Les valeurs des densités des solutions aqueuses d'acide orthophosphorique de concentration variable, déterminées à 25 °C, sont consignées dans le tableau 9 et la figure 17.

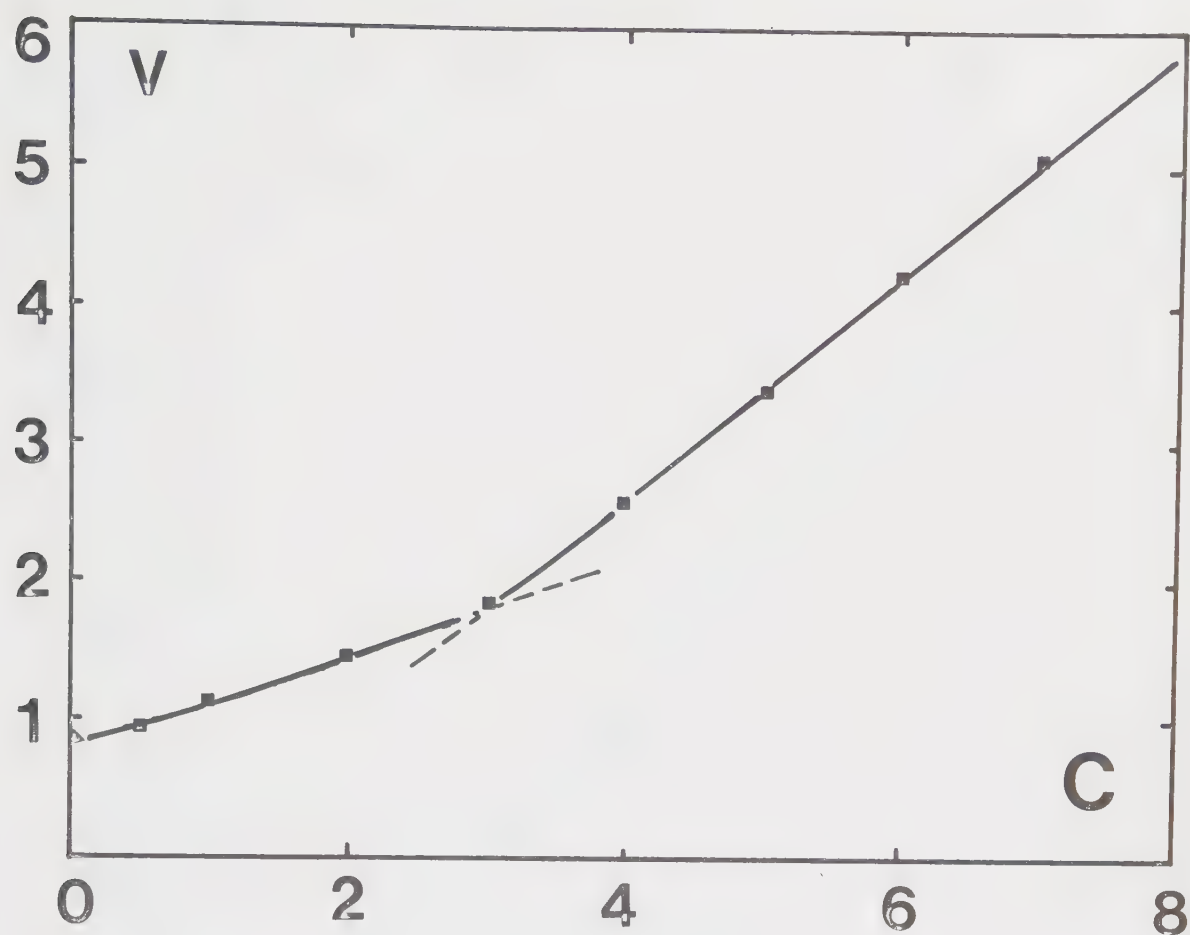


Fig. 16 - Variation de la viscosité (en centipoise) des solutions d'acide orthophosphorique , en fonction de la concentration C (mol/l) , à 25°C.

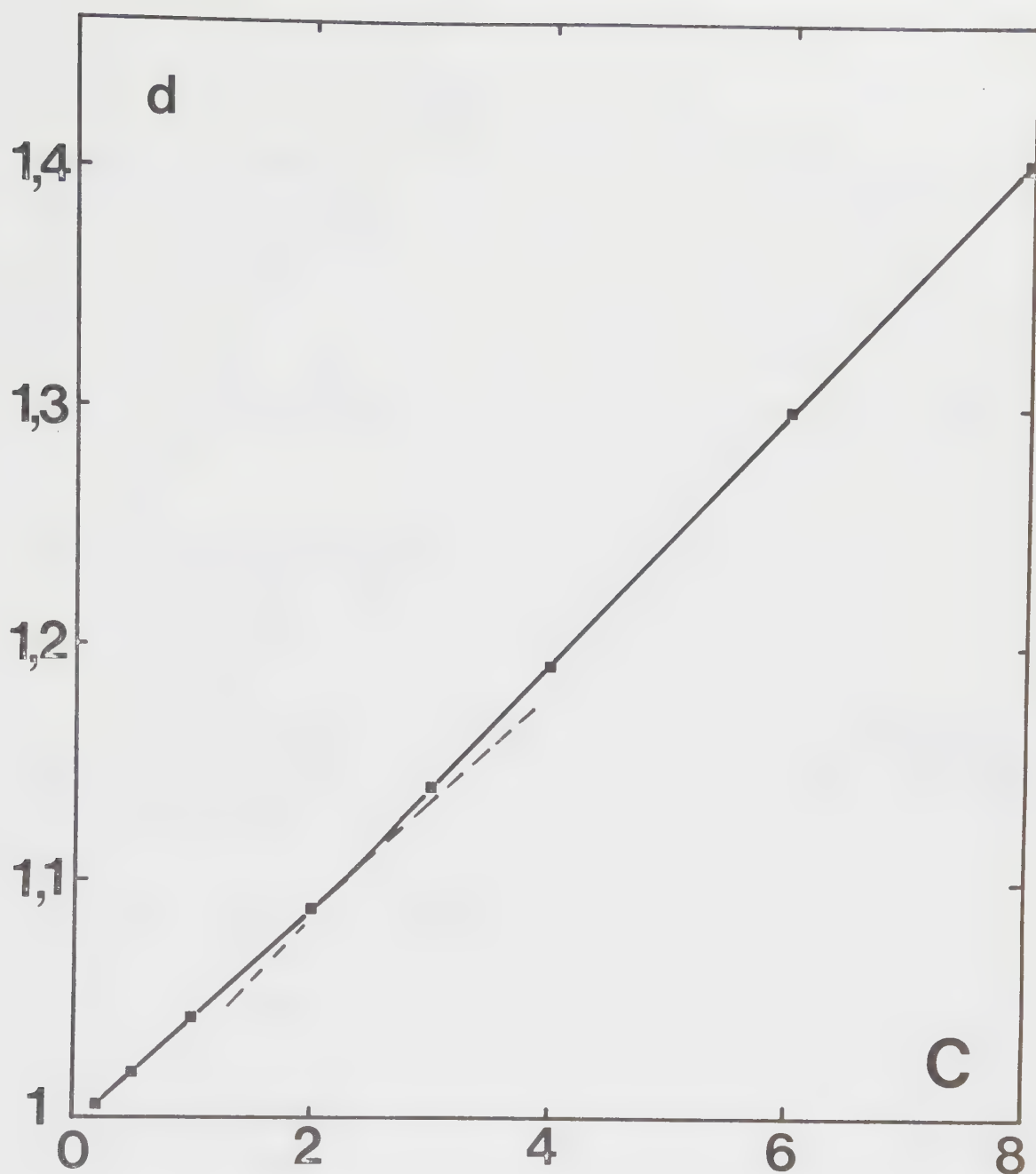


Fig. 17 - Variation de la densité des solutions de l'acide orthophosphorique en fonction de la concentration C (M), à 25 °C.

TABLEAU 9

Variation de la densité des solutions aqueuses d'acide orthophosphorique en fonction de la concentration.

concentration M	0	0, 1	0, 2	0, 5	1, 00	2, 00	3, 00	4, 00	6, 00	8, 00
densité	0,997	1,0008	1, 005	1,0209	1,0438	1,0897	1,1414	1,1924	1,2951	1,4038

II. 5. DIAGRAMMES DU SYSTEME TERNAIRE $P_2O_5-K_2O-H_2O$,
POUR $0 \leq x \leq 3$, à 5°C, 25 °C, 45 °C, 65 °C.

Les résultats des analyses potentiométriques des solutions et des sels isolés aux quatre températures choisies, nous ont permis d'établir les tableaux et les diagrammes suivants:

5.1. - Diagramme d'équilibre à 05 °C

- Tableau 10

- Figure 18

5.2. - Diagramme d'équilibre à 25 °C

- Tableau 11

- Figure 19

5.3. - Diagramme d'équilibre à 45 °C

- Tableau 12

- Figure 20

5.4. - Diagramme d'équilibre à 65 °C

- Tableau 13

- Figure 21

TABLEAU 10

$P_2O_5 - K_2O - H_2O$ - Diagramme d'équilibre, à 05 °C - $0 \leq x \leq 3$
(compositions exprimées en pourcentage massique).

Solutions saturées					Sels en équilibre	
taux	[P]	P_2O_5	K_2O	H_2O	Formule et composition	taux
0, 12	25, 5	58, 4	4, 7	36, 9	$KH_2PO_4 \cdot H_3PO_4^*$	0, 5
0, 13	24, 7	56, 5	4, 9	38, 6		
0, 15	22, 6	51, 7	5, 1	43, 2	$P_2O_5 = 60, 54$	
0, 21 ₆	20, 1	46, 1	6, 6	47, 3	$K_2O = 20, 13$	
0, 31	19, 4	44, 4	9, 1	46, 5	$H_2O = 19, 21$	
0, 35	19, 1	43, 8	10, 2	46, 0		
0, 36	19, 3	44, 2	10, 6	45, 2	1	
0, 37	17, 7	40, 5	9, 9	49, 6	KH_2PO_4 $P_2O_5 = 52, 15$ $K_2O = 34, 61$ $H_2O = 13, 24$	1
0, 38	16, 0	36, 7	9, 2	54, 1		
0, 40	14, 2	32, 5	8, 6	58, 9		
0, 42	12, 1	27, 8	7, 7	64, 5		
0, 48	8, 4	19, 3	6, 1	74, 6		
0, 62	5, 5	12, 6	5, 2	82, 2		
0, 89	3, 1	7, 1	4, 2	88, 7		
1, 00 ₅	2, 9	6, 6	4, 4	89, 0		
1, 35	4, 2	9, 6	8, 6	81, 8		
1, 53	5, 5	12, 6	12, 8	74, 6		
1, 65	7, 2	16, 6	18, 2	65, 2		
1, 72	8, 3	19, 0	21, 7	59, 3		
1, 75	9, 95	22, 8	26, 4	50, 8	2	

* sel non congruent

TABLEAU 10 (suite)

Solutions saturées					Sels en équilibre	
taux	[P]	P ₂ O ₅	K ₂ O	H ₂ O	formule et composition	taux
1,88	9,5	21,9	27,3	50,8	K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O P ₂ O ₅ = 25,14 K ₂ O = 33,37 H ₂ O = 41,49 3	2
1,90	9,5	21,7	27,3	51,0		
2,00	8,9	20,5	27,2	52,3		
2,19	8,4	19,3	28,1	52,6		
2,38	8,6	19,6	30,9	49,5		
2,43	8,9 ₅	20,5	33,0	46,5		
1,82	12,0	27,5	33,2	49,3	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O * P ₂ O ₅ = 31,10 K ₂ O = 41,27 H ₂ O = 27,63 4	2
2,07	11,0	25,2	34,7	40,1		
2,31	10,5	24,2	37,1	38,7		
2,43	9,3	21,2	34,1	44,7	K ₃ PO ₄ ·7H ₂ O P ₂ O ₅ = 20,99 K ₂ O = 41,79 H ₂ O = 37,30 5	3
2,56	8,6	19,6	33,3	47,1		
2,69	7,9	18,1	32,3	49,6		
2,91	7,0	16,1	31,1	52,8		
2,98	6,9	15,9	31,3	52,8		
2,37	10,35	23,7	37,2	39,1	K ₃ PO ₄ ·3H ₂ O * P ₂ O ₅ = 26,65 K ₂ O = 53,06 H ₂ O = 20,30 6	3
2,67	9,65	22,1	39,2	38,7		
2,93	9,60	22,0	42,8	35,2		

* sel non congruent .

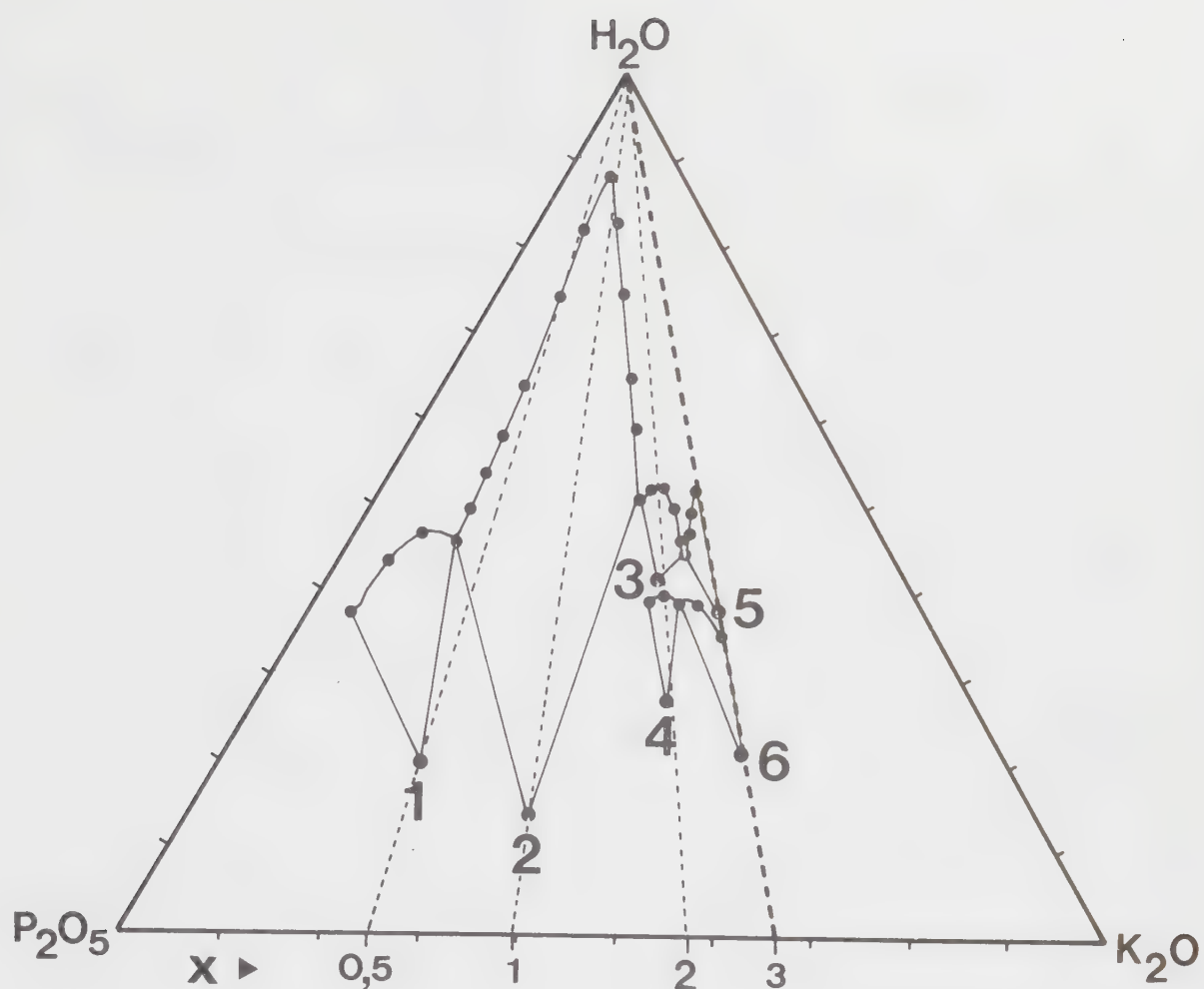


Fig. 18 - Diagramme d'équilibre ternaire du système P_2O_5 - K_2O - H_2O , à 5°C.



TABLEAU 11

$P_2O_5 - K_2O - H_2O$ - Diagramme d'équilibre à 25 °C $0 \leq x \leq 3$
(compositions exprimées en pourcentage massique).

Solutions saturées					Sels en équilibre	
taux	[P]	P_2O_5	K_2O	H_2O	Formule et composition	taux
0,18	25,8	59,2	8,7	32,1	$KH_2PO_4 \cdot H_3PO_4^*$ $P_2O_5 = 60,54$ $K_2O = 20,13$ $H_2O = 19,21$	0,5
0,24	23,8	54,6	8,7	36,7		
0,26	22,1	50,6	9,3	40,1		
0,30	21,8	50,0	9,9	40,2		
0,43	20,3	46,5	13,3	40,2		
0,45	17,0	38,9	11,5	49,5	KH_2PO_4 $P_2O_5 = 52,15$ $K_2O = 34,61$ $H_2O = 13,24$	1,0
0,47	16,2	37,1	11,5	51,4		
0,55	14,0	32,0	11,7	56,3		
0,65	11,9	27,2	11,7	62,1		
0,80	9,6	21,9	11,6	66,5		
0,84	9,1	20,9	11,6	67,5		
0,98	7,6	17,5	11,4	71,1		
1,05	7,5	17,3	12,1	70,6		
1,33	7,5	17,2	15,1	67,7		
1,40	8,4	19,2	17,9	62,9		
1,51	9,3	21,3	21,3	57,4		
1,59	9,8	22,5	23,7	53,8		
1,62	10,6	24,4	26,1	49,5		
1,68	11,6	26,7	26,7	46,5		
1,80	12,9	29,7	35,4	34,9		

* sel non congruent.

Tableau 11 (suite)

Solutions saturées					Sels en équilibre	
taux	[P]	P ₂ O ₅	K ₂ O	H ₂ O	Formule et composition	taux
1, 81	12, 75	29, 2	35, 1	35, 7	KH ₂ PO ₄ · K ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O [*] (1) 3	1, 50
1, 82	12, 4	28, 4	34, 5	37, 1	KH ₂ PO ₄ (K ₂ HPO ₄) ₂ · 2H ₂ O [*] P ₂ O ₅ = 42, 37 K ₂ O = 46, 87 H ₂ O = 10, 76 4	1, 66
1, 85	12, 2	27, 9	34, 2	37, 9		
1, 78	12, 9	29, 5	34, 9	35, 6	KH ₂ PO ₄ (K ₂ HPO ₄) ₃ · 2H ₂ O [*] P ₂ O ₅ = 35, 79 K ₂ O = 50, 79 H ₂ O = 12, 48 5	1, 75
1, 88	12, 3	28, 2	35, 2	36, 6		
1, 90	12, 4	28, 4	35, 7	36, 0	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O P ₂ O ₅ = 31, 10 K ₂ O = 41, 27 H ₂ O = 27, 63 6	2
2, 00	11, 6	26, 5	35, 1	38, 4		
2, 15	11, 5	26, 4	37, 0	36, 6		
2, 23	11, 9	27, 2	39, 5	33, 3		
2, 35	11, 9	27, 3	41, 8	30, 8		
2, 25	16, 5	37, 8	47, 4	20, 8	K ₂ HPO ₄ [*] P ₂ O ₅ = 40, 74 K ₂ O = 54, 08 H ₂ O = 5, 17 7	2
2, 30	13, 4	30, 6	47, 1	22, 3		
2, 41	13, 5	30, 8	49, 1	20, 2		
2, 53	13, 8	31, 7	53, 0	15, 4		

* sel non congruent.

(1) P₂O₅ = 44, 0

K₂O = 40, 8

H₂O = 18, 2

TABLEAU 11 (suite 2)

Solutions saturées					Sels en équilibre	
taux	[P]	P ₂ O ₅	K ₂ O	H ₂ O	Formule et composition	taux
2,40	10,8	24,8	38,2	37,0	K ₃ PO ₄ ·7H ₂ O	3
2,49	9,6	22,1	36,4	41,5	P ₂ O ₅ = 20,99	
2,87	8,3	19,1	36,3	44,6	K ₂ O = 41,79	
3,00	7,8	17,8	35,3	46,8	H ₂ O = 37,30	
2,60	12,0	27,5	47,4	25,1	K ₃ PO ₄ ·3H ₂ O	3
2,67	11,7	26,9	47,5	25,6	P ₂ O ₅ = 26,65	
2,83	11,1	25,4	47,5	27,1	K ₂ O = 53,06	
2,94	10,7	24,5	47,7	27,8	H ₂ O = 20,30	
3,00	10,2	23,3	46,3	30,4		

* sel non congruent.

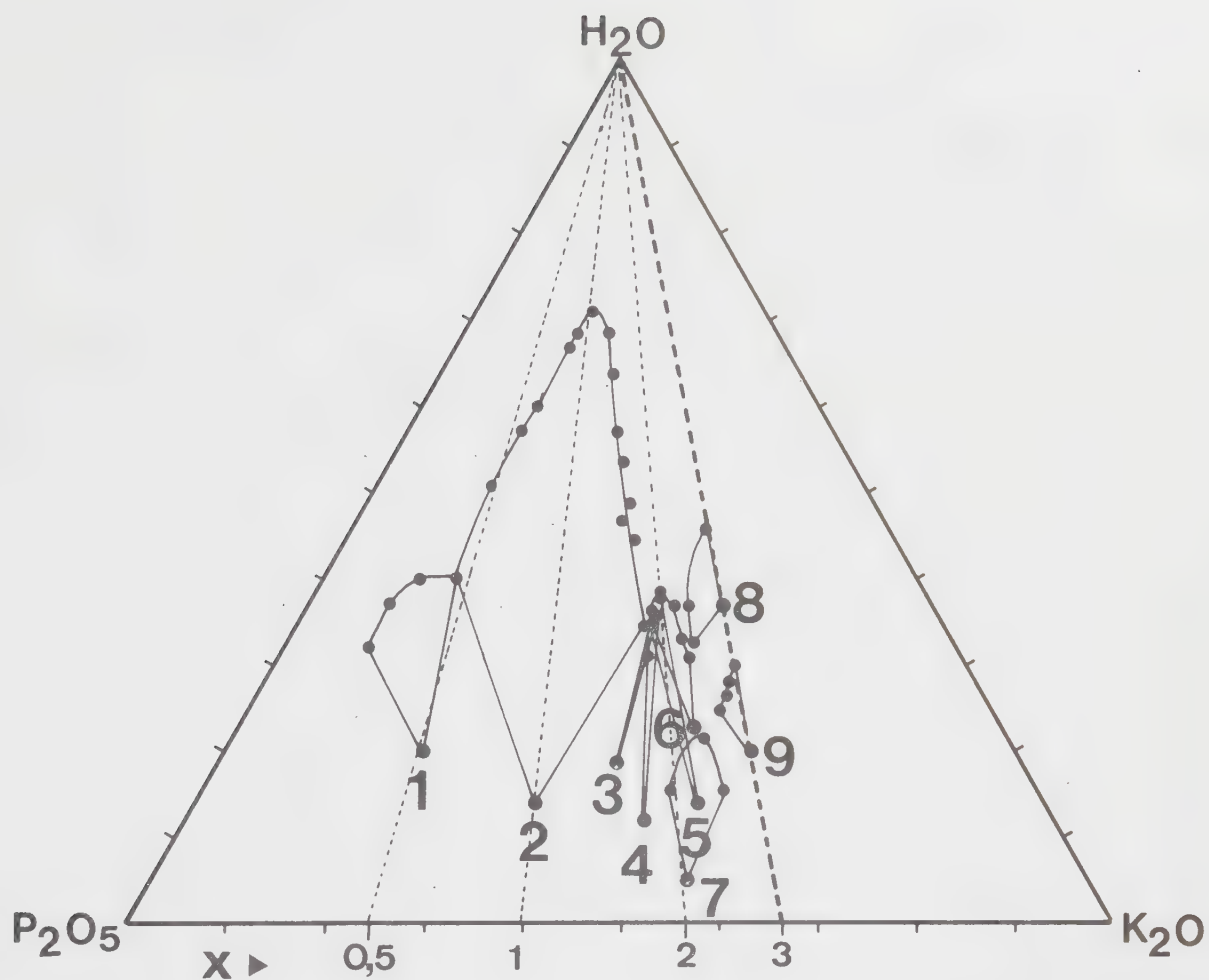


Fig. 19 - Diagramme d'équilibre ternaire du système P_2O_5 - K_2O - H_2O , à 25°C.

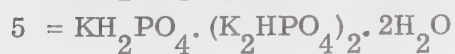
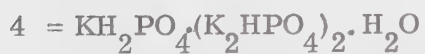
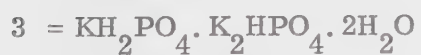


TABLEAU 12

$P_2O_5 - K_2O - H_2O$ - Diagramme d'équilibre à 45 °C - $0 \leq x \leq 3$

(Compositions exprimées en pourcentage massique)

Solutions saturées					Sels en équilibre	
taux	[P]	P_2O_5	K_2O	H_2O	Formule et composition	taux
0,20	27,6	63,3	8,4	28,3	$KH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$ * $P_2O_5 = 60,54$ $K_2O = 20,13$ $H_2O = 19,21$	0,5
0,21	25,1	57,5	7,8	34,7		
0,24	23,8	54,6	8,7	36,7		
0,33	22,4	51,3	11,4	37,3		
0,37	22,1	50,6	12,5	36,9		
0,41	21,3	48,9	13,3	37,8	KH_2PO_4 $P_2O_5 = 52,15$ $K_2O = 34,61$ $H_2O = 13,24$	1
0,44	18,5	42,4	12,4	45,2		
0,50	15,2	34,8	11,7	53,5		
0,61	11,5	26,4	10,8	62,8		
0,73	9,3	21,2	10,2	68,6		
1,00	6,4	14,6	9,6	75,8		
1,33	6,8	15,5	13,7	70,8		
1,42	8,0	18,4	17,3	64,3		
1,52	9,2	21,2	21,4	57,4		
1,62	10,5	24,0	25,8	50,2		
1,70	11,7	26,9	30,3	42,8		
1,78	12,7	29,1	34,4	36,5		
1,80	12,8	29,4	35,1	35,5	$KH_2PO_4 \cdot (K_2HPO_4)_3 \cdot 2H_2O$ * $P_2O_5 = 35,79$ $K_2O = 50,79$ $H_2O = 12,48$	1,75
2,00	11,8	27,0	35,9	37,1		
1,95	12,7	29,2	37,8	33,0	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ $P_2O_5 = 31,10$ $K_2O = 41,27$ $H_2O = 27,63$	2
2,15	11,9	27,3	38,9	33,8		
2,32	11,4	26,2	40,4	33,4		
2,55	10,9	24,9	42,2	32,9		
2,06	14,2	32,5	44,4	23,1	K_2HPO_4 $P_2O_5 = 40,74$ $K_2O = 54,08$ $H_2O = 5,17$	2
2,36	13,3	30,4	47,6	22,0		
2,59	12,9	29,6	50,8	19,6		
2,70	10,4	23,7	42,4	33,9	$K_3PO_4 \cdot 3H_2O$ $P_2O_5 = 26,65$ $K_2O = 53,06$ $H_2O = 20,30$	3
2,90	9,6	22,0	42,3	35,7		
3,02	9,0	20,7	42,2	37,1		

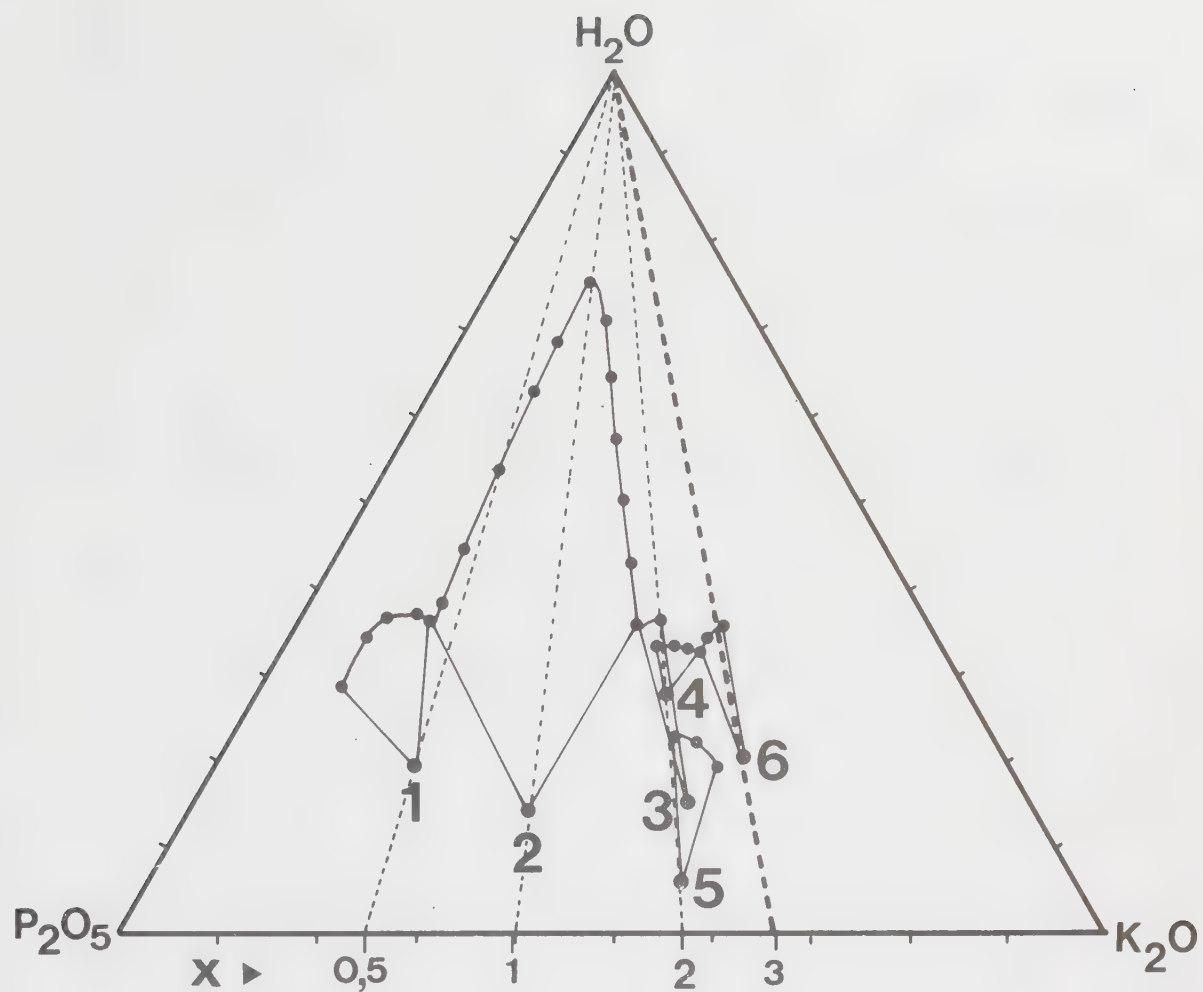


Fig. 20 - Diagramme d'équilibre ternaire du système P_2O_5 - K_2O - H_2O , à $45^\circ C$.

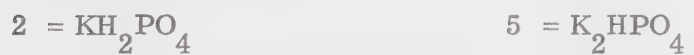
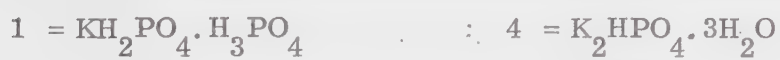


TABLEAU 13

$P_2O_5 - K_2O - H_2O$ - Diagramme d'équilibre à 65 °C - $0 \leq x \leq 3$

(Compositions exprimées en pourcentage massique).

Solutions saturées					Sels en équilibre	
taux	[P]	P_2O_5	K_2O	H_2O	Formule et composition	taux
0,31	29,4	67,3	13,8	18,9	$KH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$ * $P_2O_5 = 60,54$ $K_2O = 20,13$ $H_2O = 19,21$ 1	0,5
0,35	27,1	62,1	14,5	23,4		
0,38	25,7	58,8	14,6	26,6		
0,41	24,1	55,6	15,3	29,1		
0,45	23,6	54,1	16,2	29,7		
0,48	22,9	52,6	16,9	30,5	KH_2PO_4 $P_2O_5 = 52,15$ $K_2O = 34,61$ $H_2O = 13,24$ 2	1
0,55	19,8	45,3	16,6	38,1		
0,60	16,6	38,1	15,3	46,6		
0,70	13,7	31,5	14,6	53,9		
0,84	10,7	24,5	13,6	61,9		
1,01	8,4	19,3	13,0	67,7		
1,19	9,3	21,2	16,7	62,1		
1,28	10,1	23,1	19,6	57,3		
1,43	11,0	25,3	24,0	50,7		
1,52	12,4	28,4	28,7	42,9		
1,58	13,7	31,4	32,9	35,7		
1,63	14,6	33,4	36,2	30,4		
1,46	14,8	33,8	32,8	33,4	$KH_2PO_4 \cdot K_2HPO_4$ $P_2O_5 = 45,75$ $K_2O = 45,54$ $H_2O = 8,71$ 3	1,5
1,53	14,9	34,2	34,7	31,1		
1,56	15,1	34,5	35,6	29,9		
1,74	14,8	33,9	39,1	27,0	$KH_2PO_4 (K_2HPO_4)_3 \cdot 2H_2O$ $P_2O_5 = 35,79$ $K_2O = 50,79$ $H_2O = 12,48$ 4	1,75
1,84	14,6	33,4	40,8	25,8		
2,04	14,0	32,1	43,5	24,4	K_2HPO_4 $P_2O_5 = 40,74$ $K_2O = 54,08$ $H_2O = 5,17$ 5	2
2,35	12,7	29,0	45,3	25,7		
2,59	12,0	27,5	47,3	25,2		
2,74	11,6	26,5	48,2	25,3		
2,89	11,1	25,4	48,7	25,9	$K_3PO_4 \cdot 3H_2O$ $P_2O_5 = 26,65$ $K_2O = 53,06$ $H_2O = 20,30$ 6	3
3,16	10,2	23,3	48,9	27,8		

* sel non congruent.

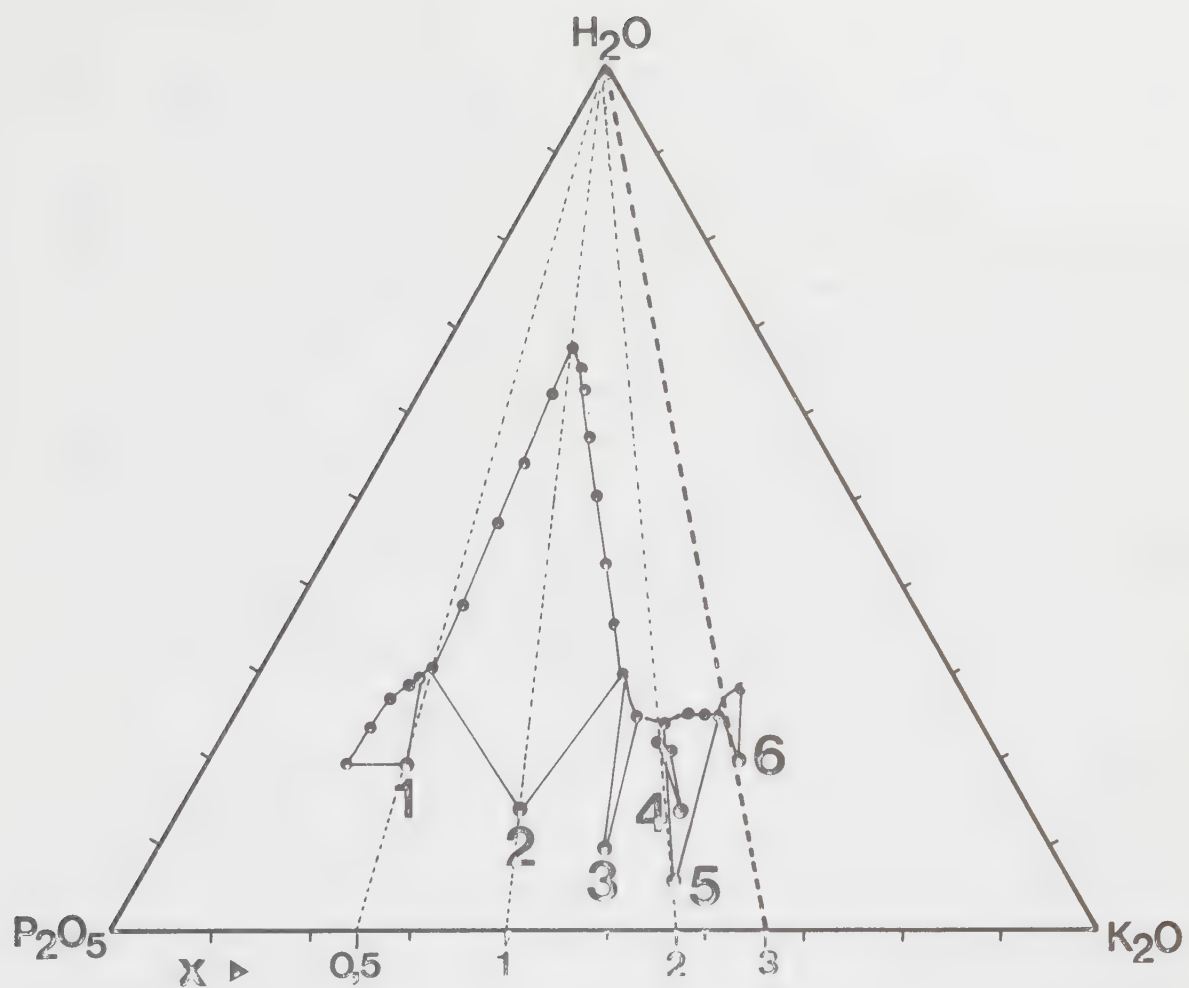
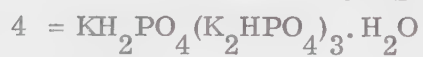


Fig. 21 - Diagramme d'équilibre ternaire du système $P_2O_5-K_2O-H_2O$, à $65^\circ C$.



II. 6. THERMOGRAVIMETRIE DES SELS ISOLÉS-

Dans un précédent travail [79] l'étude thermogravimétrique des sels isolés à 25 °C, a déjà été effectuée en creuset ouvert, avec une vitesse de chauffe de 50 °C/h. Cette vitesse nous est apparue excessive; non seulement pour permettre de discerner des pertes en eau s'effectuant à des températures voisines, mais également pour déterminer avec précision la température de début et de fin de ces départs d'eau. Nous avons donc choisi d'effectuer la thermolyse à une vitesse de chauffe de 10 °C/h en atmosphère saturée en eau, ce qui permet d'avoir des paliers mieux définis qu'en atmosphère d'air sec [104]. Pour les sels identiques isolés respectivement à 5 °C, 25 °C, 45 °C, 65 °C, nous ne présentons qu'une seule courbe de thermolyse.

La zone de travail de l'enregistreur des masses de la thermobalance est de 200 mg. Une prise d'essai de 450 mg, quand la quantité de sel disponible le permet, amplifie les effets des pertes de masse dues à la déshydratation. La réhydratation des produits stables obtenus en fin de thermolyse est très lente, exception faite pour le produit obtenu à partir du sel de taux 0,5. Nous n'avons pas fait figurer ici ces diagrammes obtenus dans ce cas, car ils ne présentent que peu d'intérêt.

II, 6.1. Sels isolés à 5 °C-

II, 6.1.1. Sel de taux 0,5 $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, ou $\text{KH}_5\text{P}_2\text{O}_8$ (fig. 22)

La courbe de variation de poids en fonction de la température ne présente pas de paliers. Cependant, la perte de poids qui est rapide entre 104° et 145 °C prend une allure plus modérée jusqu'à la déshydratation complète. La première partie de la courbe correspond à une perte en eau à peu près égale à une molécule d'eau par molécule de sel.

La thermolyse se termine aux environs de 900 °C; le composé final a pour formule brute $\text{K}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$. Ce composé final ne se rehydrate que très lentement pour donner une pâte difficilement soluble.

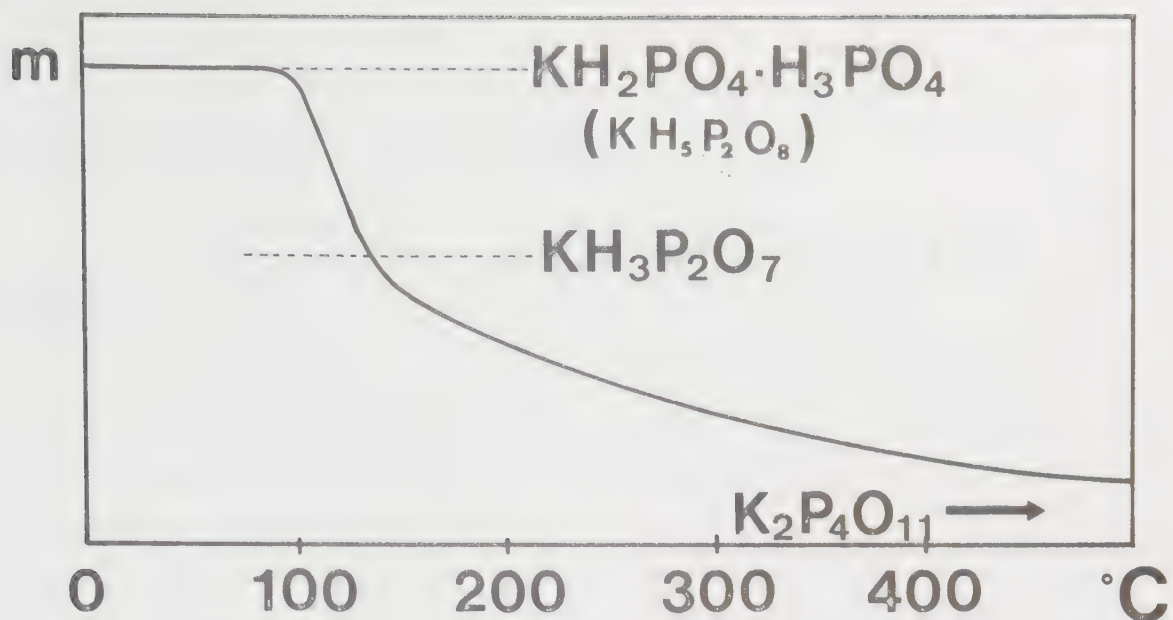


Fig. 22 - Courbe de thermolyse du sel de taux de neutralisation 0,5 :

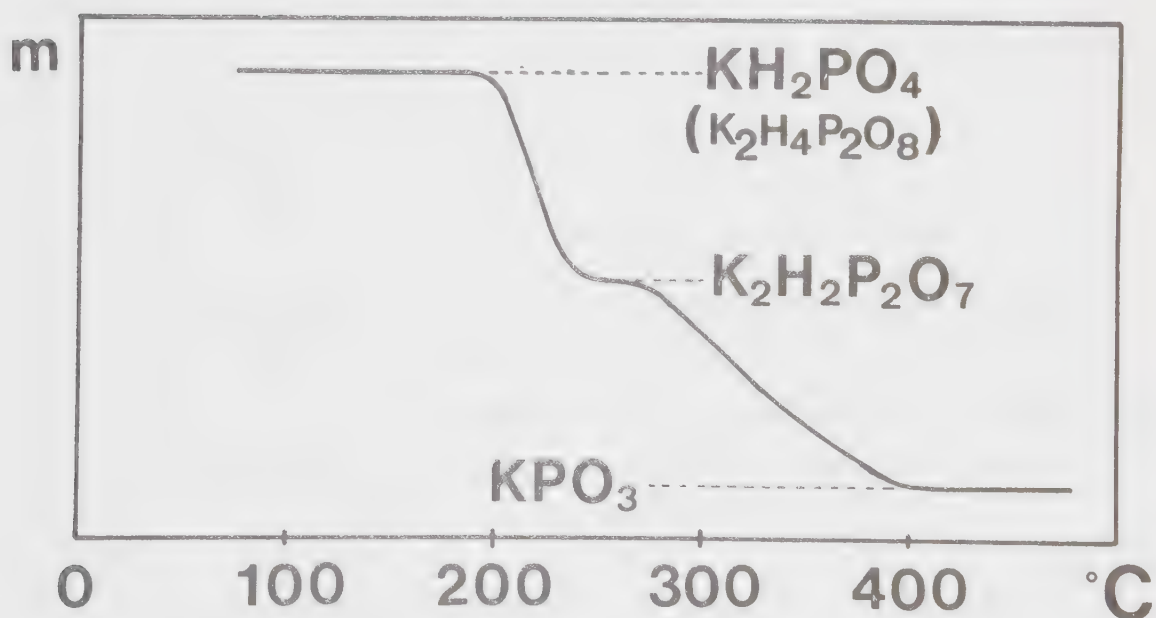
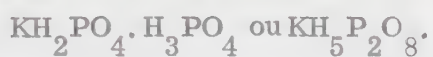


Fig. 23 - Courbe de thermolyse du sel de taux de neutralisation 1 :



II, 6.1.2. Sel de taux 1 - KH_2PO_4 (fig. 23)

La perte de poids en fonction de la température se fait en deux étapes:

1°. Perte d'environ une demi - molécule d'eau (180°C à 255°C), avec formation du composé de formule brute $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Puis, après un palier à peine marqué,

2°. Perte d'une deuxième demi - molécule d'eau (275°C à 390°C).

Le composé final a pour formule brute K PO_3 . Remarquons cependant que la courbe de perte de poids correspondant au départ de cette demi molécule d'eau présente une cassure aux environs de 320°C .

II, 6.1.3. Sel de taux 2, à 6 molécules d'eau. $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ce sel n'est stable qu'aux basses températures (au-dessous de 10°C).

A la température ambiante, une perte de 3 molécules d'eau donne spontanément le sel à 3 molécules d'eau, $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que nous avons également isolé à 5°C , dans les solutions de forte concentration en orthophosphate. Le thermogravigramme de ce sel ne figurera donc pas dans cette étude.

II, 6.1.4. Sel de taux 2, à 3 molécules d'eau. $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (fig. 24)

L'observation du diagramme montre quatre pertes d'eau successives:

1°- Perte d'une molécule d'eau entre 54°C et 118°C pour donner



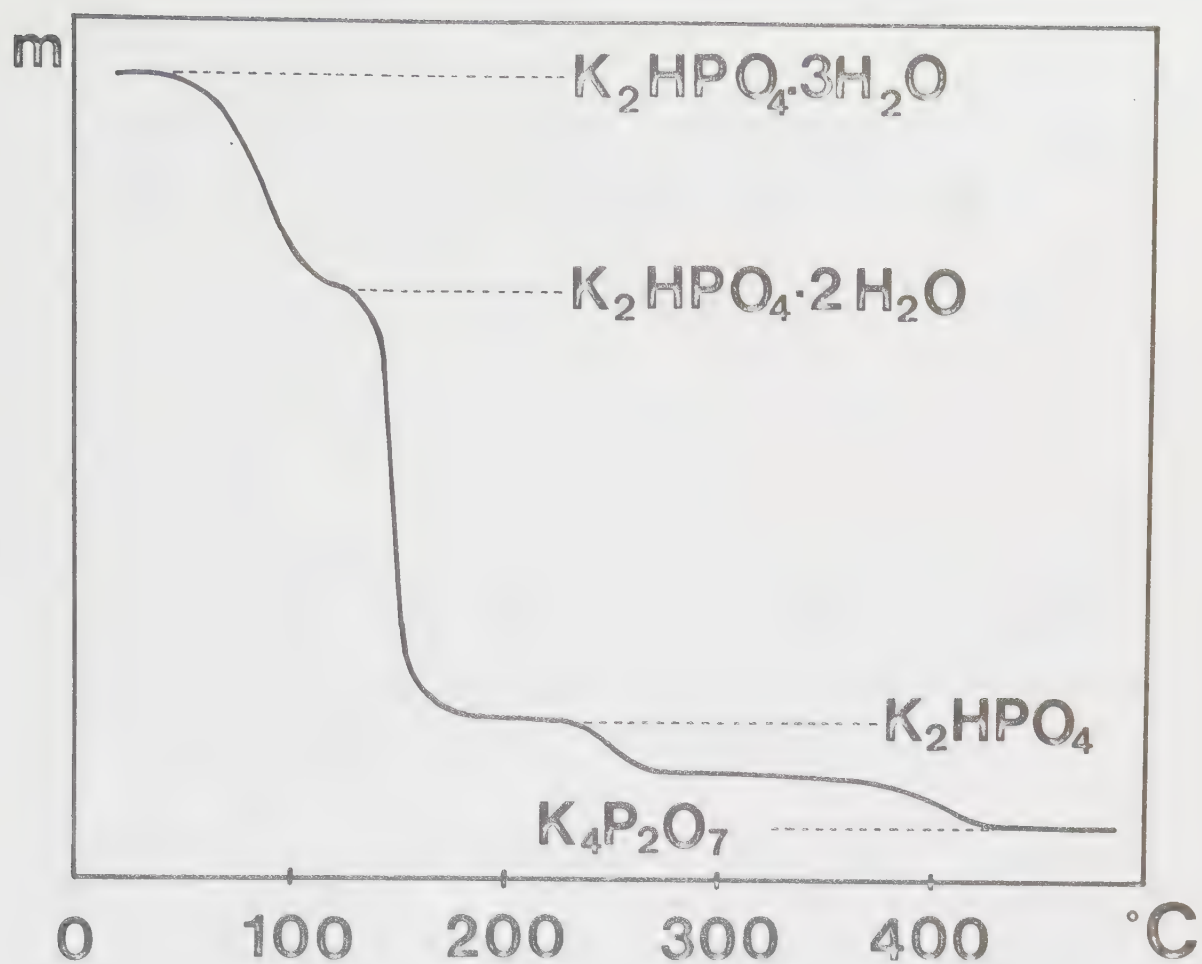


Fig. 24 - Courbe de thermolyse du sel de taux de neutralisation 2 :



- 2°- Perte de deux molécules d'eau, dont le départ semble se faire simultanément, de 128 °C à 175 °C, pour aboutir au sel anhydre K_2HPO_4 .
- 3°- Perte d'un quart de molécule d'eau par molécule de K_2HPO_4 , de 215 °C à 270 °C.

A ce stade, le composé intermédiaire a pour formule brute $K_8H_2P_4O_{15}$.

- 4°- Nouvelle perte d'un quart de molécule d'eau par molécule de K_2HPO_4 initial, de 355 °C à 440 °C, pour aboutir au composé final de formule brute $K_4P_2O_7$ ou $K_8P_4O_{14}$, si nous supposons que nous avons eu à faire à la déshydratation du composé intermédiaire $K_8H_2P_4O_{15}$.

II, 6.1.5. Sel de taux 3 à 7 molécules d'eau - $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ (fig. 25)

Le diagramme de thermolyse se résume dans ce cas à une perte rapide de l'eau de cristallisation en quatre étapes successives:

- 1°- Perte de deux molécules d'eau de 23 °C à 52 °C
- 2°- Perte de deux molécules d'eau de 56 °C à 108 °C
- 3°- Perte d'une molécule et demie d'eau de 128 °C à 172 °C
- 4°- Perte d'une molécule et demie d'eau de 180 °C à 228 °C.

Le composé final est le sel de taux 3 déshydraté K_3PO_4 .

Notons que les deux dernières pertes d'eau qui s'effectuent à des températures supérieures à 100 °C, mettent en jeu des nombres fractionnaires (1, 5) de molécules d'eau.

Dans ce cas aussi, il y aurait donc intérêt à considérer le sel dimère $(K_3PO_4 \cdot 7H_2O)_2$.

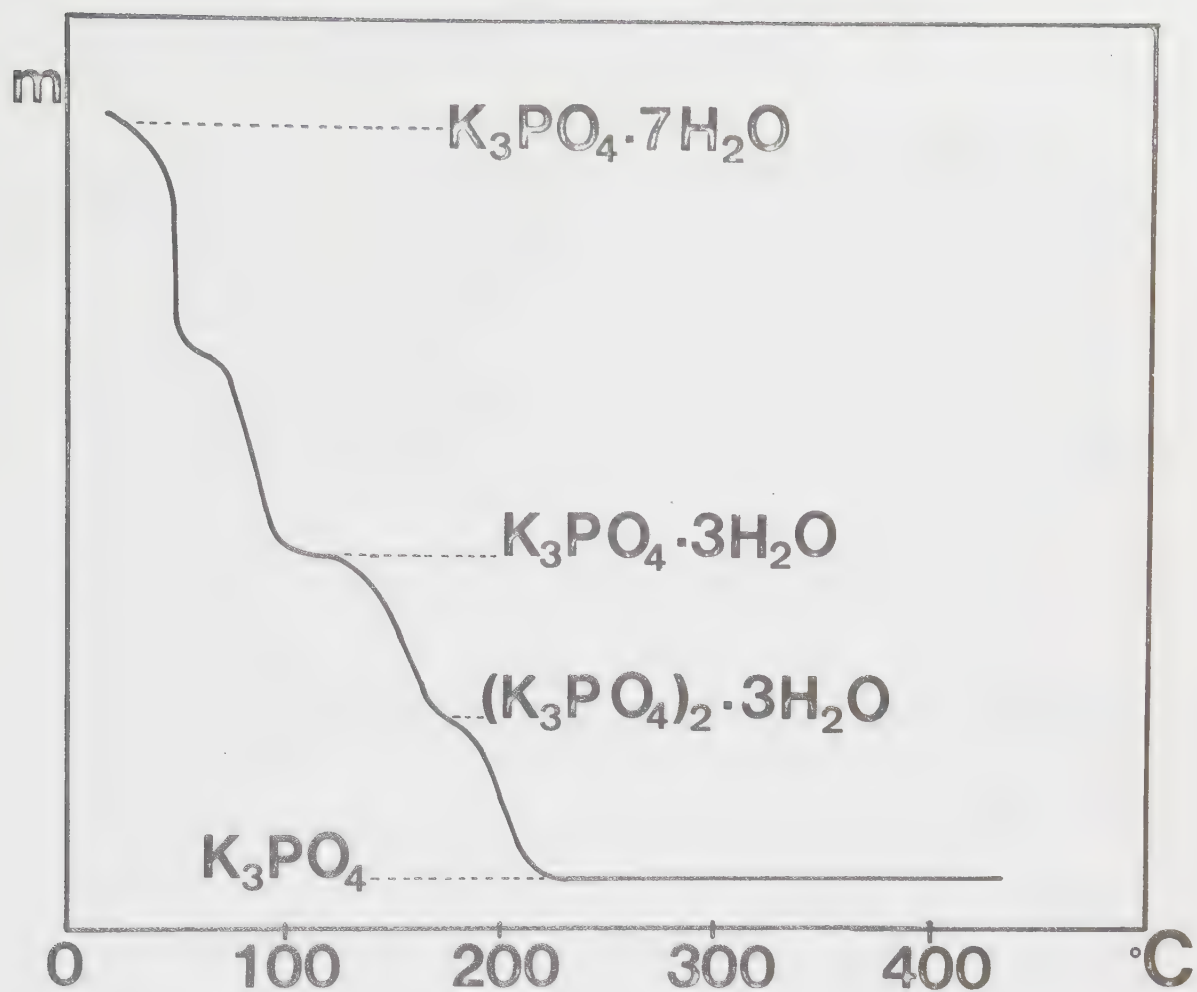
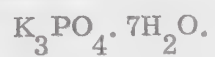


Fig. 25 - Courbe de thermolyse du sel de taux de neutralisation 3 :



II, 6.1.6. Sel de taux 3, à 3 molécules d'eau: $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$ (fig. 26).

La courbe de déshydratation du sel de taux 3 à 3 molécules d'eau, semblable à la deuxième partie de la courbe obtenue dans le cas du sel à 7 molécules d'eau, permet toutefois de mieux mettre en évidence le départ des 3 dernières molécules d'eau. Dans le cas du sel à 7 molécules d'eau, les 450 mg de la prise d'essai correspondent à $1,33 \cdot 10^{-3}$ mole, alors que pour le sel à 3 molécules d'eau, un poids identique correspond à $1,69 \cdot 10^{-3}$ mole. Une perte équivalente de molécules d'eau correspond donc à une masse d'eau 25% plus importante.

II, 6.2. Sels isolés à 25 °C

II, 6.2.1. Sel de taux 0,5: $KH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$ (également isolé à 5°C) (fig. 22).

II, 6.2.2. Sel de taux 1: KH_2PO_4 (également isolé à 5°C fig. 23).

II, 6.2.3. Sel de taux 1,5 à 2 molécules d'eau: $KH_2PO_4 \cdot K_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (fig. 27).

La déshydratation s'effectue en quatre étapes:

1°- Départ de deux molécules d'eau de 45 °C à 92 °C.

2°- Départ d'une demi-molécule d'eau par molécule de sel initial de 143 °C à 198 °C. Le composé intermédiaire a pour formule brute:



3°- Départ d'une demi-molécule d'eau de 230 °C à 275 °C. Le composé intermédiaire à ce stade a pour formule $K_6H_2P_4O_{16}$.

4°- Départ d'une troisième demi-molécule d'eau de 285 °C à 380 °C.

Remarquons que les trois dernières pertes d'eau mettent en jeu des nombres fractionnaires (0,5) de molécules d'eau par molécule de sel de taux 1,5. Le composé final a pour formule brute $K_6P_4O_{13}$.

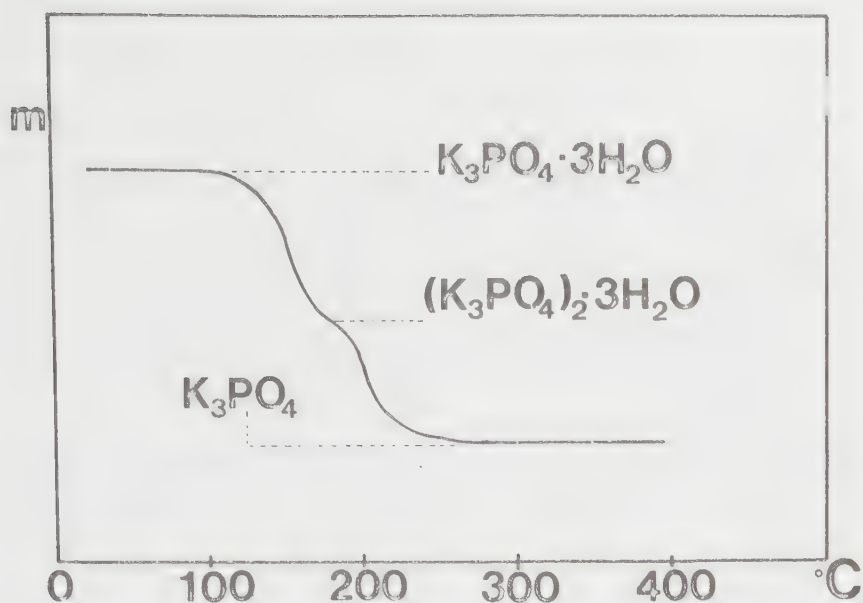


Fig. 26 - Courbe de thermolyse du sel de taux de neutralisation 3 :
 $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$.

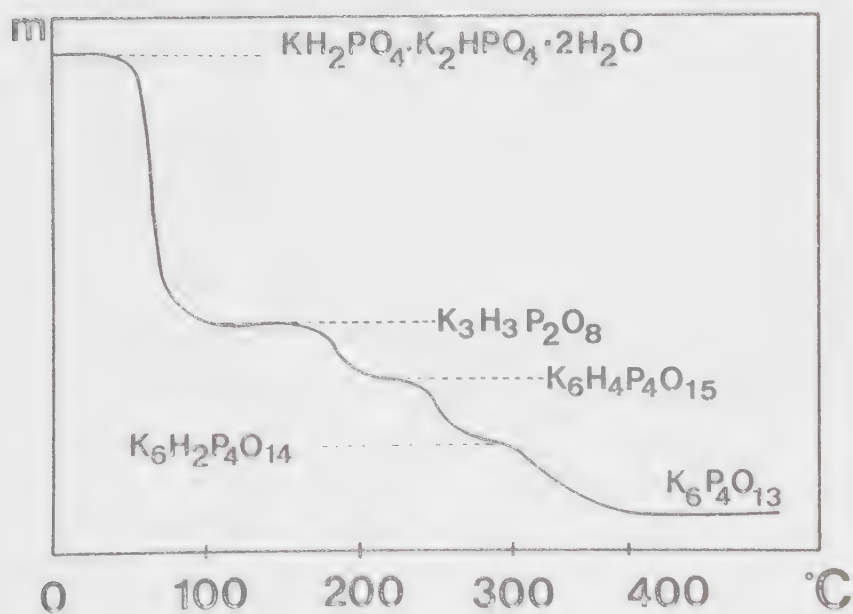


Fig. 27 - Courbe de thermolyse du sel de taux de neutralisation 1,5 :
 $KH_2PO_4 \cdot K_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ou $K_3H_3P_2O_8 \cdot 2H_2O$.

II, 6.2.4. Sel de taux 1,66 à une molécule d'eau. $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{K}_2\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fig. 28)

L'essai de thermolyse met en évidence 5 départs d'eau successifs;
le premier, d'une molécule est suivi de quatre départs d'une demi-molécule.

1°- Perte d'une molécule d'eau de 22 °C à 70 °C, pour aboutir au
sel anhydre.

2°- Perte d'une demi-molécule d'eau de 170 °C à 263 °C; à ce stade, la
formule du composé intermédiaire peut s'écrire : $\text{K}_{10}\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{23}$.

3°- Perte d'une demi-molécule d'eau de 280 °C à 360 °C.

La perte d'eau est plus lente que dans le cas précédent.

La formule brute du composé intermédiaire marquant le
palier est: $\text{K}_{10}\text{H}_4\text{P}_6\text{O}_{22}$.

4°- Perte d'une demi-molécule d'eau, de 360 °C à 400 °C, qui conduit
à un palier à peine marqué qui pourrait correspondre au produit
intermédiaire $\text{K}_{10}\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{21}$.

5°- Dernière perte d'une demi-molécule d'eau, de 400 °C à 480 °C
qui conduit lentement au composé final $\text{K}_{10}\text{P}_6\text{O}_{20}$ ou $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

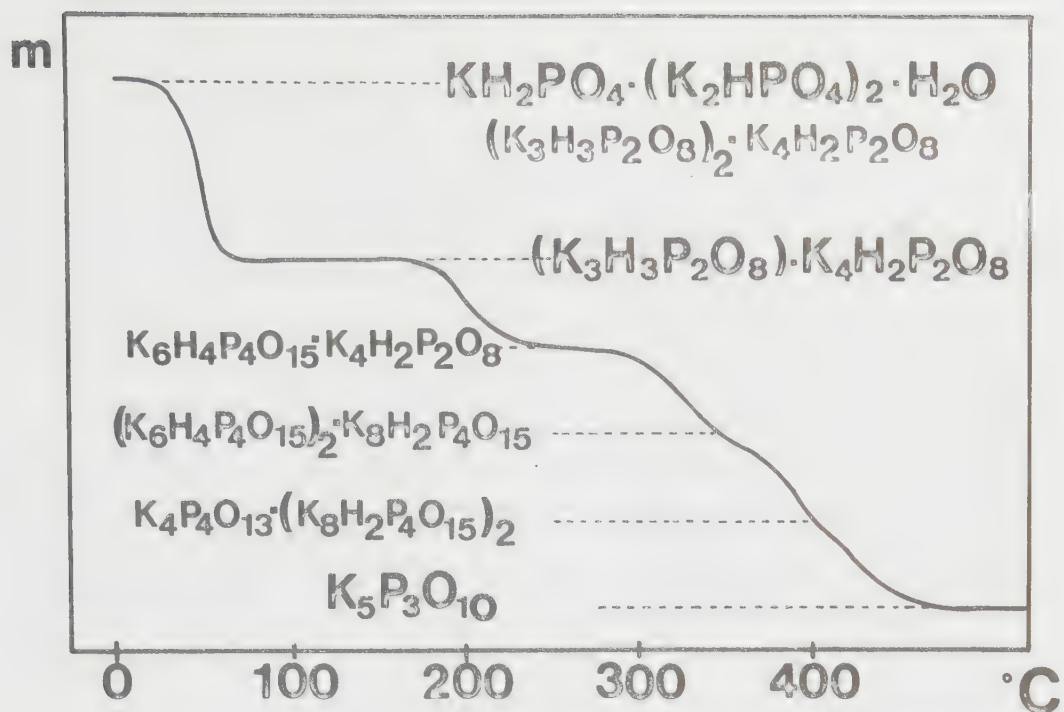


Fig. 28 - Courbe de thermolyse du sel de taux de neutralisation 1, 66 :

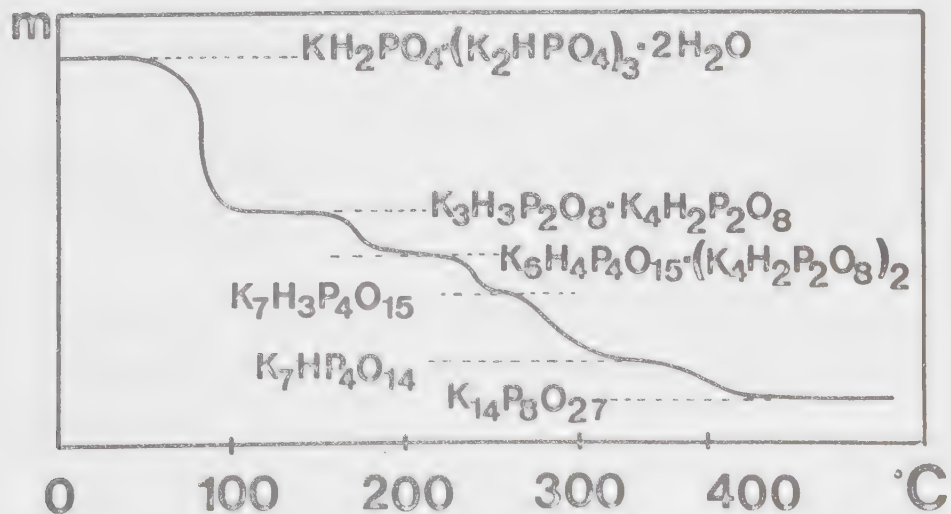
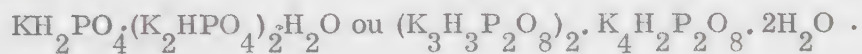


Fig. 29 - Courbe de thermolyse du sel de taux de neutralisation 1, 75 :



II, 6.2.5. Sel de taux 1,75 à 2 molécules d'eau $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot (\text{K}_2\text{HPO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

 (fig. 29).

Comme dans le cas du sel de taux 1,66 à une molécule d'eau, la déshydratation comporte deux étapes distinctes:

d'une part le départ d'eau de cristallisation avant 100 °C,
 puis le départ de l'eau de constitution par parties de 0,5 mole.

Nous observons au total les cinq départs suivants:

1°- Départ des deux molécules d'eau de cristallisation de 60 °C à 105 °C.

2°- Départ d'une demi-molécule d'eau de 155 °C à 180 °C.

A ce stade, le composé intermédiaire pourrait être $\text{K}_{14}\text{H}_8\text{P}_8\text{O}_{31}$.

3°- Départ d'une demi-molécule d'eau avec paliers à peine marqués, de 225 °C à 250 °C. Le produit de thermolyse serait: $\text{K}_{14}\text{H}_6\text{P}_8\text{O}_{30}$.

4°- Départ d'une molécule d'eau de 260 °C à 315 °C. La perte de poids, plus lente que pour la déshydratation précédente, conduit au composé intermédiaire $\text{K}_{14}\text{H}_2\text{P}_8\text{O}_{28}$.

5°- Départ final d'une dernière demi-molécule d'eau de 330 °C à 430 °C.

Le composé final a pour formule brute $\text{K}_{14}\text{P}_8\text{O}_{27}$.

II, 6.2.6. Sel de taux 2, à 3 molécules d'eau. $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$.

 (également isolé à 5 °C- fig 24).

II, 6.2.7. Sel de taux 2. K_2HPO_4 (fig. 30).

Le diagramme de thermolyse de ce sel correspond à la seconde partie de celui obtenu pour le sel $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, (fig. 24) isolé à 5 °C. Cependant, la quantité plus importante de sel anhydre contenu dans la prise d'essai permet de mieux observer les pertes en eau de constitution.

Nous observons deux départs d'eau:

1°- Un quart de molécule de 210 °C à 265 °C, le composé intermédiaire étant, en formule brute, $K_8H_2P_4O_{15}$.

2°- Un quart de molécule de 330 °C à 435 °C, le composé final étant $K_4P_2O_7$.

II, 6.2.8. Sel de taux 3 à 7 molécules d'eau. $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$.

 (Sel également isolé à 5 °C- fig. 34)

II, 6.2.9. Sel de taux 3, à 3 molécules d'eau. $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$.

 (Sel également isolé à 5 °C- fig. 35)

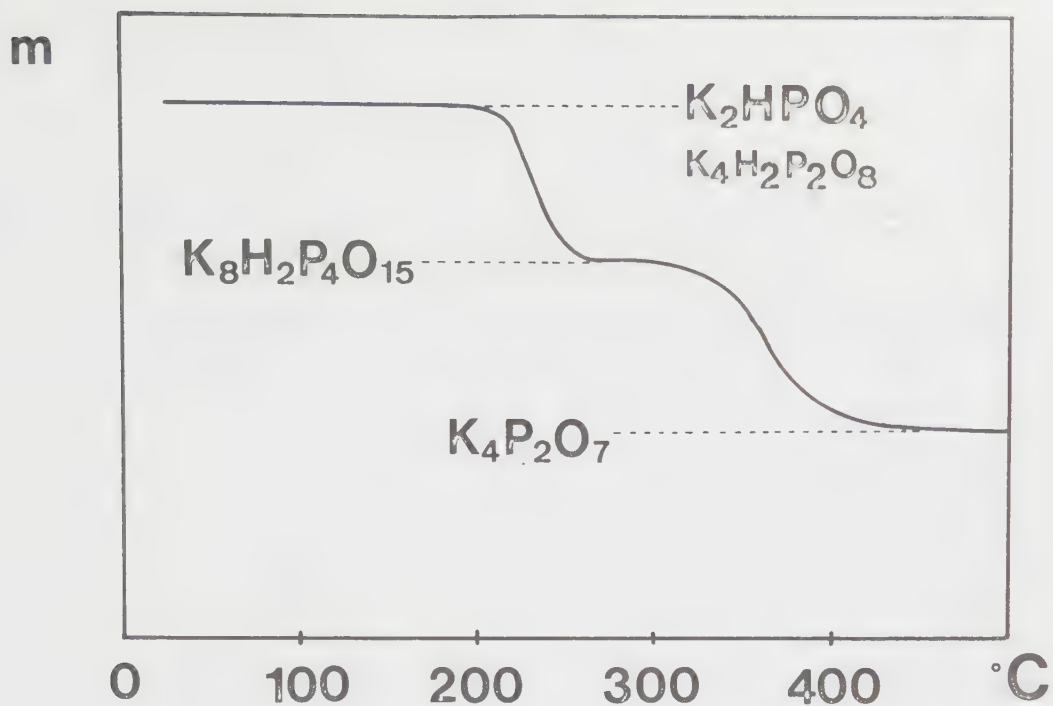


Fig. 30 - Courbe de thermolyse de sel de taux de neutralisation 2 :

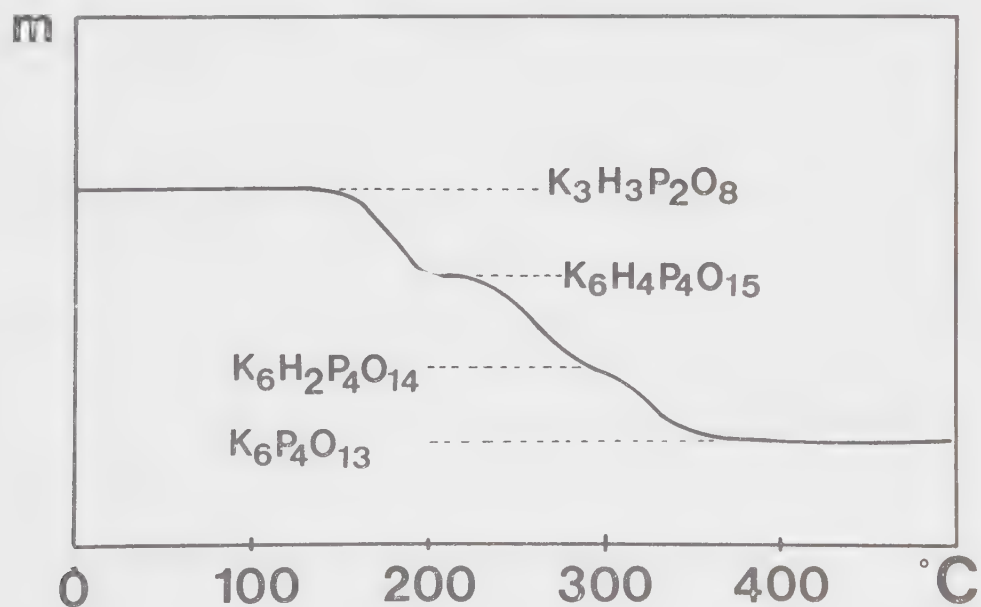
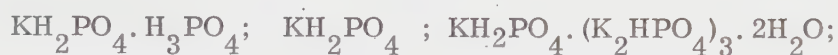


Fig. 31 - Courbe de thermolyse du sel de taux de neutralisation 1,5 :



II, 6.3. Sels isolés à 45 °C .

Les sels isolés lors de l'établissement du diagramme d'équilibre ternaire à 45 °C sont:



Les diagrammes de thermolyse de ces sels ont déjà été présentés précédemment II, 6.1 et II, 6.2.

II, 6.4. Sels isolés à 65 °C .

Les sels isolés à 65 °C ont déjà été isolés à 5 °C, 25 °C ou 45 °C, exception faite pour le sel anhydre de taux 1, 5, $\text{KH}_2 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4$.

II, 6.4.1. Sel de taux 1, 5 - $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4$ (fig. 31) .

La thermolyse se résume en la phase finale du sel de taux 1, 5 à 2 molécules d'eau (fig. 27).

Nous observons trois départs successifs d'eau:

1°- Une demi-molécule de 145 °C à 205 °C

2°- Une demi-molécule de 225 °C à 295 °C

3°- Une dernière demi-molécule de 295 °C à 395 °C.

Les composés intermédiaires successifs auraient pour formule brute $\text{K}_6\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{15}$, $\text{K}_6\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ et le composé final serait $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$.

INTERPRETATION
DES
RESULTATS

III. 1- VARIATION DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION-

Les mesures de potentiométrie (II, 1.2.), de conductimétrie (II, 2.3.) de viscosimétrie (II, 3.) et des densités (II, 4.) à 25 °C, nous permettent de tracer respectivement les courbes:

fig. 8: $\text{ph} = f(\text{pC})$ dans l'eau pure et dans les milieux eau-KCl 2M,
et eau- NaClO_4 2M.

fig. 15: $\log \Lambda_e = f(\text{pC})$ dans l'eau pure,

fig. 16: viscosité = $f(C)$ dans l'eau pure,

fig. 17: densité = $f(C)$ dans l'eau pure.

L'observation de ces courbes met en évidence, dans les quatre cas, une brusque variation des propriétés physiques des solutions pour une concentration d'acide orthophosphorique voisine de 3M dans l'eau pure. Dans le cas particulier de la courbe $\text{ph} = f(\text{pC})$, cette variation apparaît pour $C = 2,20 \text{ M}$ dans le milieu eau - KCl 2M et pour $C = 1,48 \text{ M}$ dans le milieu eau- NaClO_4 2M.

L'acide orthophosphorique semble donc se transformer en un acide plus fort à partir d'un certain seuil de concentration ($C \simeq 3\text{M}$ dans l'eau).

La présence de sel neutre abaisse nettement ce seuil
($C = 2,20 \text{ M}$ pour KCl 2M, $C = 1,48 \text{ M}$ pour NaClO_4 2M).

III, 1.1. Courbe $pH = f(pC)$ (fig. 8)

Dans la zone de fortes concentrations ($pC \leq -0,30$) dans l'eau pure et les milieux eau - KCl 2M et eau- $NaClO_4$ 2M la courbe $pH = f(pC)$ est approximativement une droite de pente comprise entre 2 et 2,5.

Cette forte pente qui ne correspond ni à celle de la dilution d'un "acide fort", ni à celle d'un "acide faible" [104, 105, 106] dont les pentes des droites de dilution sont respectivement égales à 1 et 0,5 [72], pourrait être expliquée par l'existence, en solution, d'équilibres d'isopolyassociation [78] .

III, 1.2. Courbe $\log \Lambda_e = f(pC)$ (fig. 15)

La courbe $\log \Lambda_e = f(pC)$ montre une brusque variation de la conductivité équivalente pour C égal à 3,02 M.

Dans la zone de forte concentration ($pC < -0,3$), la conductivité équivalente croît rapidement avec la dilution. La valeur de la conductibilité équivalente pour 10^{-4} M est égale à $124 \Omega^{-1}$, et en bon accord avec celles données par la littérature [28, 50, 107] , pour l'acide orthophosphorique à dilution infinie.

III, 1.3. Viscosité en fonction de la concentration (fig. 16)

La courbe donnant la viscosité en fonction de la concentration montre également un accroissement notable de celle-ci pour les solutions dont la concentration est supérieure à 2,90 M.

III, 1.4. Densité en fonction de la concentration (fig. 17)

Comme nous l'avons vu pour les trois cas précédents, la courbe de la densité en fonction de la concentration marque également une cassure pour une concentration C voisine de 3 M.

III, 1.5. CONCLUSION

Les variations des quatre grandeurs physiques (ph, conductivité, viscosité, densité) en fonction de la concentration en acide orthophosphorique pourraient être expliquées par l'existence, en solution aqueuse pure, de formes isopolyassociées pour les concentrations supérieures à 3M.

Dans les milieux eau-sel neutre, ce seuil se situe nettement plus bas. La courbe $\text{ph} = f(\text{pC})$ montre que l'action du perchlorate de sodium (seuil abaissé à 1,48 M) est nettement plus importante que celle du chlorure de potassium (seuil abaissé à 2,20 M).

Cet effet prépondérant du perchlorate de sodium est en accord avec l'influence plus marquée que les sels de sodium ont sur l'exaltation des équilibres de dissociation. L'effet des cations augmenterait dans l'ordre de leur hydratation en solution: K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} [108].

III. 2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES EQUILIBRES D'ASSOCIATION ET DE DISSOCIATION DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE EN MILIEU EAU- $\text{K}^+(\text{Cl}^-)$ 3M -

A partir des courbes $\text{ph} = f(\text{pC})_x$ (II, 1.3. (2, 3, 4, 5)), nous obtenons, par transformation, les réseaux correspondants $\text{ph} = f(x)_C$. Sur ces réseaux de courbes, nous conduirons notre étude des équilibres de dissociation et d'association. L'acide orthophosphorique possédant trois fonctions acides, le taux de neutralisation x variera de 0 à 3.

Nous divisons notre étude en trois parties:

$$1^\circ - 0 \leq x \leq 1$$

$$2^\circ - 1 \leq x \leq 2$$

$$3^\circ - 2 \leq x \leq 3$$

ce qui permet, lors de l'interprétation des résultats, d'opérer sur des équations plus simples.

III, 2.1. Interprétation des résultats.

L'interprétation des résultats consiste avant tout, en la recherche d'un modèle mathématique théorique qui permette de rendre compte au mieux, des résultats expérimentaux obtenus. Ce processus se déroule en trois étapes:

Dans la première étape, il s'agit de proposer l'hypothèse de l'existence possible de certaines espèces et des équilibres qui en résultent.

La deuxième étape, découlant de la première, revient à déterminer les valeurs approximatives des constantes des équilibres envisagés.

La troisième étape, qui est l'étape décisive, permet de s'assurer que le modèle théorique n'est pas rejeté par l'expérience et de rechercher les meilleures valeurs des paramètres.

Cette vérification primordiale se fait par un "calcul en retour" qui compare les valeurs obtenues par le calcul avec celles obtenues par l'expérience. La différence entre ces deux valeurs, compte tenu de l'incertitude admise sur la valeur déterminée expérimentalement, sera le critère ultime qui fera accepter ou rejeter l'hypothèse avancée.

Il arrive que divers modèles mathématiques rendent également compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux. Dans ce cas ambigu, s'il est impossible de faire appel à d'autres critères (mathématiques, théoriques ou expérimentaux), il faut admettre comme également valables les modèles considérés.

III, 2.2. Equilibres et espèces envisagés.

Dans la littérature, la dimérisation, par condensation, suivie de la dissociation des molécules formées, sont le plus fréquemment signalées. Nous avons également envisagé la formation d'espèces trimères, qui sont signalées pour des concentrations en acide orthophosphorique très élevées.

Diverses méthodes sont proposées, par ailleurs, pour atteindre le degré de condensation n , ainsi que la charge éventuelle z des formes condensées ou associées [109, 110, 111, 112, 113, 114]. Les résultats que nous avons obtenus en utilisant les méthodes exposées en [111 et 114], montrent que les espèces dimères prédominent nettement [79].

Ces recherches préliminaires conduisent à ne considérer que les équilibres mettant en jeu des espèces isopolyassociées dimères.

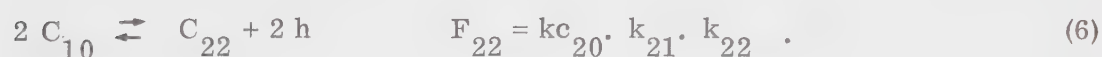
III, 2.3. Réseaux $pH = f(x)_C$ pour $0 \leq x \leq 1$.

III, 2.3.1. Equilibres prédominants retenus.

Pour les quatre températures envisagées, les recherches préliminaires conduisent à envisager les équilibres successifs suivants, susceptibles d'exister dans les zones de taux ($0 \leq x \leq 1$) et de concentration ($0,05 < C < 2M$) étudiées:



Les équilibres (2), (3) et (4) peuvent s'écrire également sous les formes des équilibres globaux suivants:



III, 2.3.2. Détermination des valeurs approchées des constantes d'équilibre.

Une valeur approchée de la constante de l'équilibre (1), correspondant à la dissociation du monomère C_{10} peut être facilement obtenue sur la courbe de neutralisation "la plus diluée" au point d'abscisse $x = 0,5$ [114, 81] .

Pour les autres équilibres, la détermination des constantes est plus délicate à cause de la présence simultanée de plusieurs espèces moléculaires et ioniques.

Cette détermination nécessite la résolution du système d'équations de conservation de masse et de conservation des charges:

$$C = C_{10} + C_{11} + 2 C_{20} + 2 C_{21} + 2 C_{22} \quad (7)$$

$$Cx + h - oh = CX = C_{11} + C_{21} + 2 C_{22} \quad (8)$$

ou encore en utilisant nos notations:

$$C = C_{10} (1 + k_{11} h^{-1}) + 2 C_{10}^2 (kc_{20} + F_{21} h^{-1} + F_{22} h^{-2}) \quad (9)$$

$$Cx + h - oh = CX = C_{10} k_{11} h^{-1} + C_{10}^2 (F_{21} h^{-1} + 2 F_{22} h^{-2}) \quad (10)$$

On peut utiliser une méthode graphique qui permet la détermination simultanée de deux constantes, en se plaçant dans un domaine de ph , de concentration et de taux où deux formes associées C_{nz} et $C_{n'z'}$ sont susceptibles d'être prépondérantes. Les constantes F_{nz} et $F_{n'z'}$ sont alors calculées pour plusieurs points expérimentaux à partir des équations (9) et (10) en prenant C_{10} comme paramètre.

Dans le cas particulier où $0 \leq x \leq 1$, compte tenu de la forme des réseaux expérimentaux $ph = f(x)_C$ (fig. 32), nous avons été amenés à utiliser simultanément deux méthodes [111, 114] pour déterminer la valeur approximative des constantes k_{21} et k_{22} . La valeur de kc_{20} , difficile à atteindre, a été approchée par tâtonnements successifs.

III, 2.3.3. Calcul des valeurs "définitives" des constantes d'équilibre.

Les espèces les plus probables dans les zones de taux et de concentration étudiées, les équilibres qui les lient et les valeurs approchées des constantes correspondant à ces équilibres étant déterminées, les valeurs "définitives" de ces constantes sont obtenues par régression non linéaire [115, Annexe] .

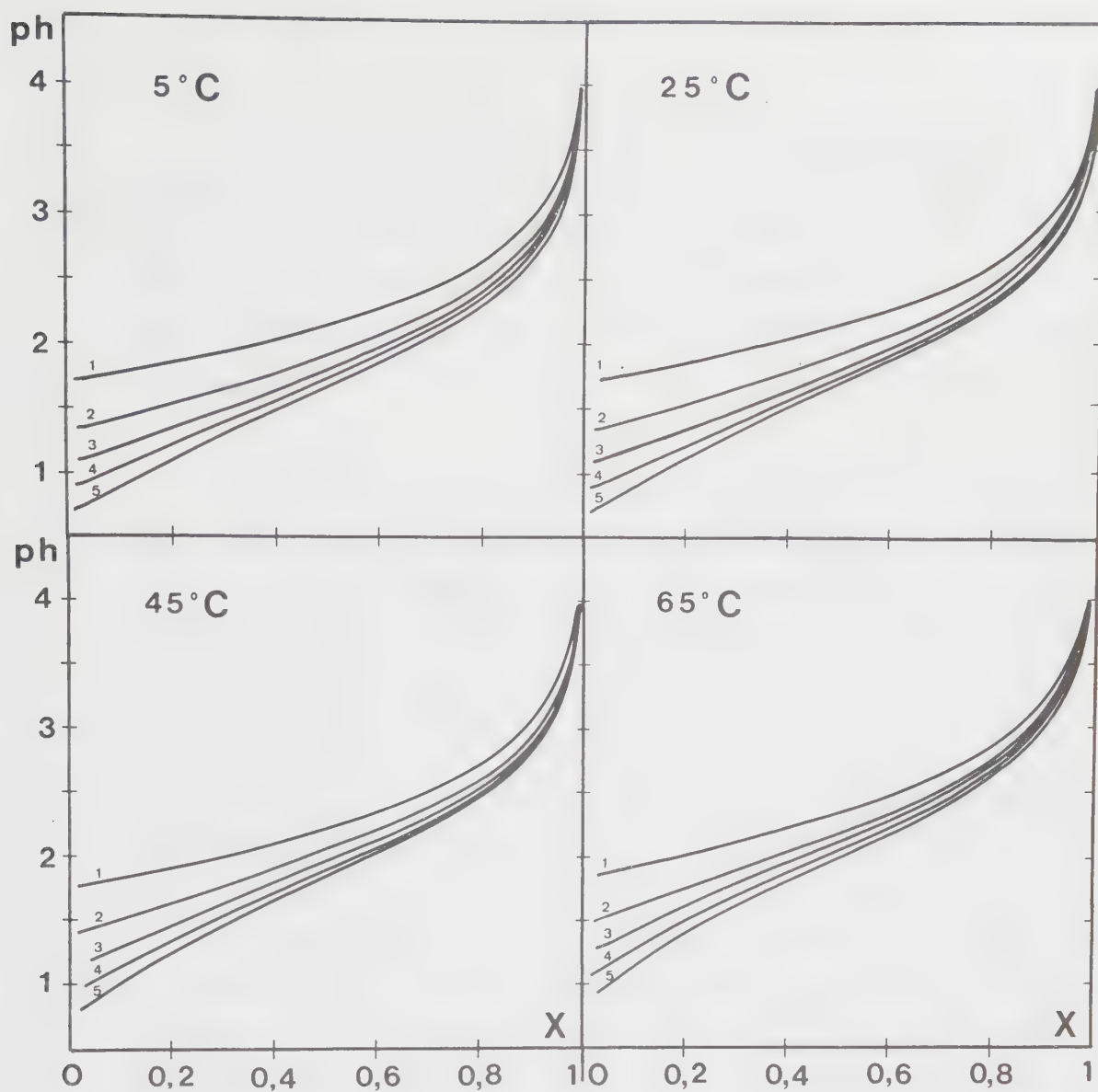


Fig. 32 - Réseau de courbes de neutralisation $\text{ph}=f(x)_C$, pour un taux de neutralisation compris entre 0 et 1, à 5°C, 25°C, 45°C et 65°C.

1 : $C = 0,05 \text{ M}$, 2 : $C = 0,20 \text{ M}$, 3 : $C = 0,50 \text{ M}$,
 4 : $C = 1,00 \text{ M}$, 5 : $C = 2,00 \text{ M}$.

A partir des équations (9) et (10), le taux de neutralisation x est calculé pour un pH et une concentration donnés, les paramètres à itérer ont au départ les valeurs déterminées précédemment. Au cours des itérations successives, tous les paramètres varient simultanément jusqu'à ce que le "modèle théorique" proposé soit en bon accord avec les "résultats expérimentaux".

Les calculs ont été conduits pour des valeurs de x comprises entre 0,05 et 0,90. Dans les zones extrêmes, à proximité de $x = 0$ (acide pur) et de $x = 1$ (point d'inflexion correspondant à la neutralisation de la première acidité du monomère) les variations de pH sont très importantes par rapport aux variations de x . Des calculs, effectués sur la totalité des valeurs de x comprises entre 0 et 1, nous ont montré que les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées étaient très importants, au voisinage des bornes de la zone considérée.

La tentative d'utilisation des facteurs de pondération, tenant compte de l'ensemble des erreurs expérimentales [116], qui s'est révélée efficace pour améliorer les résultats dans certains cas [117], a été infructueuse. Cet échec est sans doute dû à la trop importante variation des pH en fonction de x et de l'influence pratiquement négligeable de la concentration sur la position des courbes $pH = f(x)_C$ au voisinage de $x = 1$.

Afin d'éviter que les points extrêmes, d'une part, ne perturbent trop les valeurs "définitives" des constantes et, d'autre part, ne rendent l'alternance des signes des résidus non aléatoire, nous avons choisi de ne pas utiliser pour le calcul final les valeurs de x proches des bornes 0 et 1 pour lesquelles une petite erreur sur x a une grande influence sur la courbe [118].

Les opérations de calcul numérique sont réalisées à l'aide d'un ordinateur IBM 1130. L'utilisation d'une table traçante permet de mettre en évidence les écarts entre les courbes expérimentales et les courbes calculées ainsi que les écarts $\Delta x = f(x)$ en chaque point. Les valeurs obtenues pour les constantes des équilibres (1), (2), (3), (4) à 5, 25, 45 et 65 °C, en milieu KCl 3M, sont consignées dans le tableau 14.

La courbe $\text{ph} = f(x)_C$, pour $C = 2,00 \text{ M}$, bien qu'obtenue expérimentalement, n'a pas été prise en considération pour effectuer les calculs car les variations de force ionique γ sont non négligeables.

TABLEAU 14

Valeur des constantes des équilibres retenus pour x compris entre 0 et 1, en milieu eau - KCl 3M.

$t, ^\circ\text{C}$	$k_{11} (10^{-2})$	k_{c20}	$k_{21} (10^{-2})$	$k_{22} (10^{-3})$	Ecart type S (10^{-3})
5	$1,098 \pm 0,015$	$0,589 \pm 0,472$	$2,674 \pm 0,206$	$3,223 \pm 0,559$	4,3
25	$1,046 \pm 0,014$	$0,413 \pm 0,281$	$2,419 \pm 0,192$	$2,763 \pm 0,756$	4,1
45	$0,958 \pm 0,015$	$0,376 \pm 0,325$	$1,795 \pm 0,171$	$2,290 \pm 0,618$	4,2
65	$0,830 \pm 0,011$	$0,281 \pm 0,144$	$1,238 \pm 0,101$	$1,202 \pm 0,768$	4,0

Remarques :

1°/ La valeur de la constante k_{c20} , a un intervalle de confiance très important.

Sa signification est donc faible.

Le maintien de cette constante dans le "modèle mathématique" est cependant indispensable pour rendre mieux compte des résultats expérimentaux.

De plus, le maintien de l'équilibre $2C_{10} \rightleftharpoons C_{20}$, peut être justifié par les phénomènes d'isopolyassociation envisagés dans les solutions d'acide orthophosphorique pour $x = 0$ (Cf. III, 1).

2°/ Les intervalles de confiance sur les valeurs des constantes k_{21} et k_{22} sont relativement importants (Cf tableau 33). Ceci est normal, compte tenu de l'acidité relativement forte de ces acides, qui fait qu'une très légère variation des valeurs du taux de neutralisation x entraîne une variation importante des valeurs correspondantes des constantes de dissociation [1] .

III, 2.3.4. Effet de la température sur les équilibres étudiés.

La figure 33 $\text{pk} = f(t)$, montre que les réactions de polyassociation du monomère (k_{20}) et de dissociation des espèces monomère (k_{11}) et dimères (k_{21} , k_{22}) sont exothermiques, puisque l'élévation de température entraîne une diminution des valeurs de ces constantes d'équilibre.

En première approximation, si nous négligeons les coefficients d'activité des différentes espèces chimiques présentes, nous pouvons calculer les valeurs approchées des variations d'enthalpie correspondant aux équilibres envisagés .

$$\text{L'application de la relation de VANT'HOFF } \Delta H^{\circ} = 2,3 R \frac{\Delta \log k}{\Delta \left(-\frac{1}{T} \right)},$$

en supposant que ΔH° est sensiblement constant entre deux températures, nous donne, à 298 °K, les valeurs suivantes:

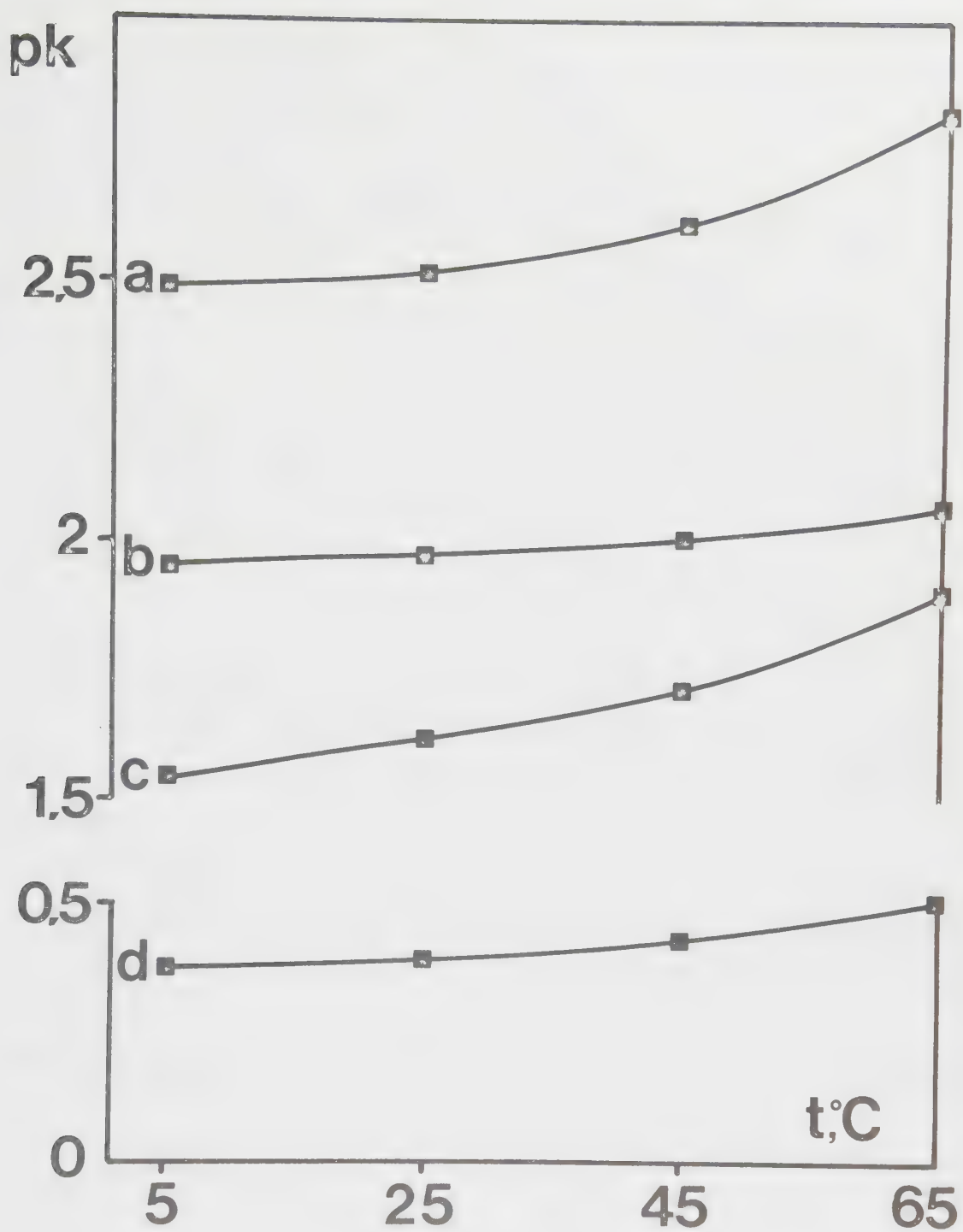


Fig. 33 - Variation des constantes d'équilibre en fonction de la température .

a : pk_{22}

c : pk_{21}

b : pk_{11}

d : pk_{c20}

$$k_{11} - \Delta H^\circ (1) = -0,60 \quad \text{k cal mol}^{-1}$$

$$k_{20} - \Delta H^\circ (2) = -1,76 \quad \text{k cal mol}^{-1}$$

$$k_{21} - \Delta H^\circ (3) = -1,71 \quad \text{k cal mol}^{-1}$$

$$k_{22} - \Delta H^\circ (4) = -1,51 \quad \text{k cal mol}^{-1}$$

Les valeurs de $\Delta H^\circ(1)$, (3) et (4) sont calculées entre 5 °C et 45 °C, celle de $\Delta H^\circ(2)$ entre 25 °C et 65 °C, puisque la variation de $\log k = f(t, ^\circ\text{K})$ est linéaire dans ces intervalles.

III, 2.3.5. Variation de la concentration relative des espèces.

Les valeurs obtenues pour les constantes (Tableau 14) permettent de suivre, en fonction des équilibres retenus, l'évolution des espèces en solution, en fonction du taux de neutralisation, pour une concentration donnée. Les calculs effectués pour diverses concentrations, aux températures choisies, donnent la possibilité de suivre les concentrations relatives des espèces présentes dans la solution en fonction du taux, de la concentration et de la température.

Variations de la concentration relative des espèces en fonction de la température.

La figure 34 représente les courbes $\frac{n\text{Cnz}}{C} = f(x)_t$ pour la concentration $C=1 \text{ M}$: 34 a (5 °C), 34 b (65 °C).

L'élévation de température fait diminuer notablement la proportion des espèces dimères à divers taux, ce qui apparaît nettement sur le tableau ci-après:

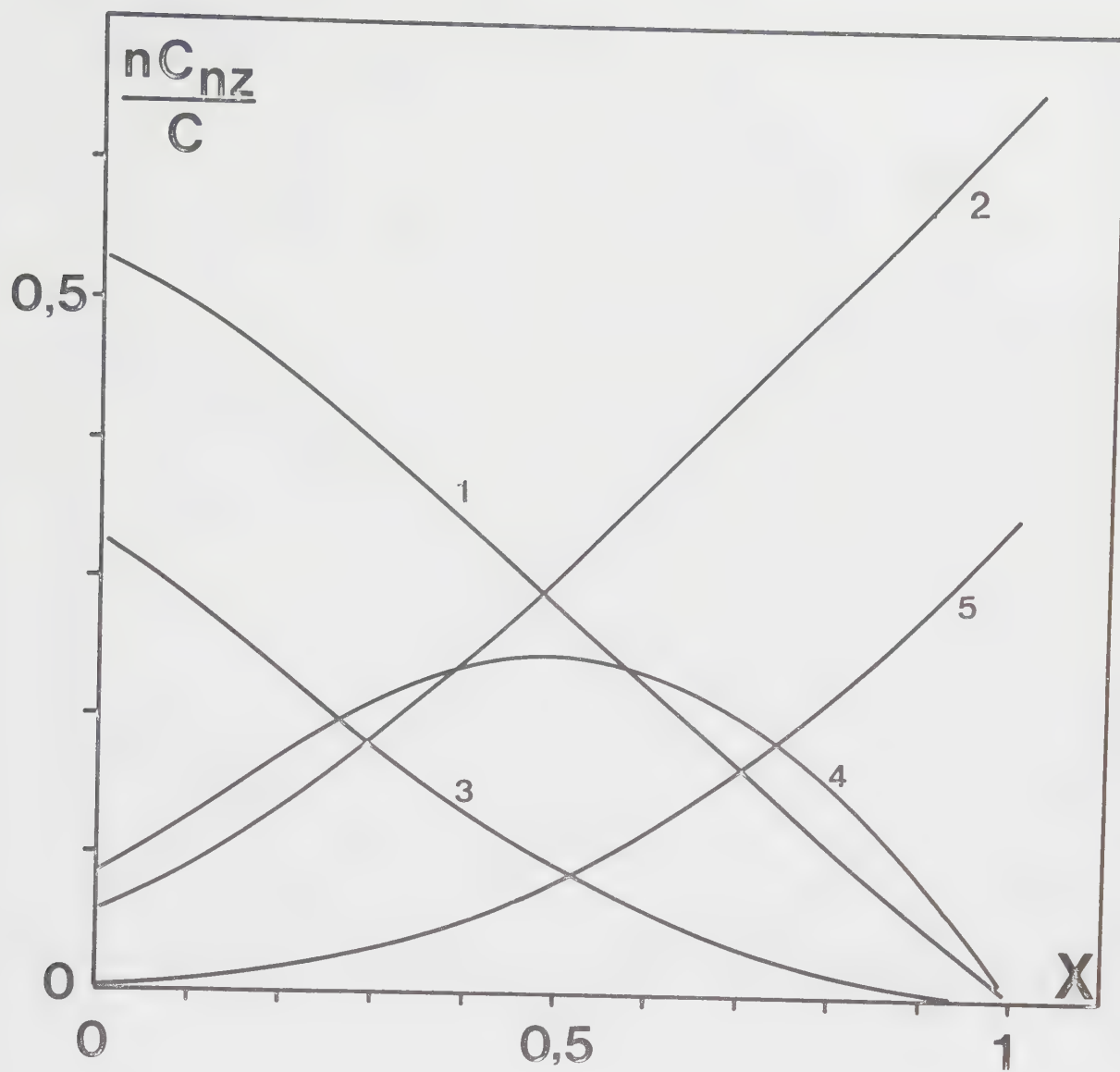


Fig. 34 a - Variation des concentrations relatives des espèces en fonction du taux de neutralisation x , compris entre 0 et 1, pour $C = 1$ M, à 5°C :

1 : C_{10} 2 : C_{11} 3 : C_{20} 4 : C_{21} 5 : C_{22}

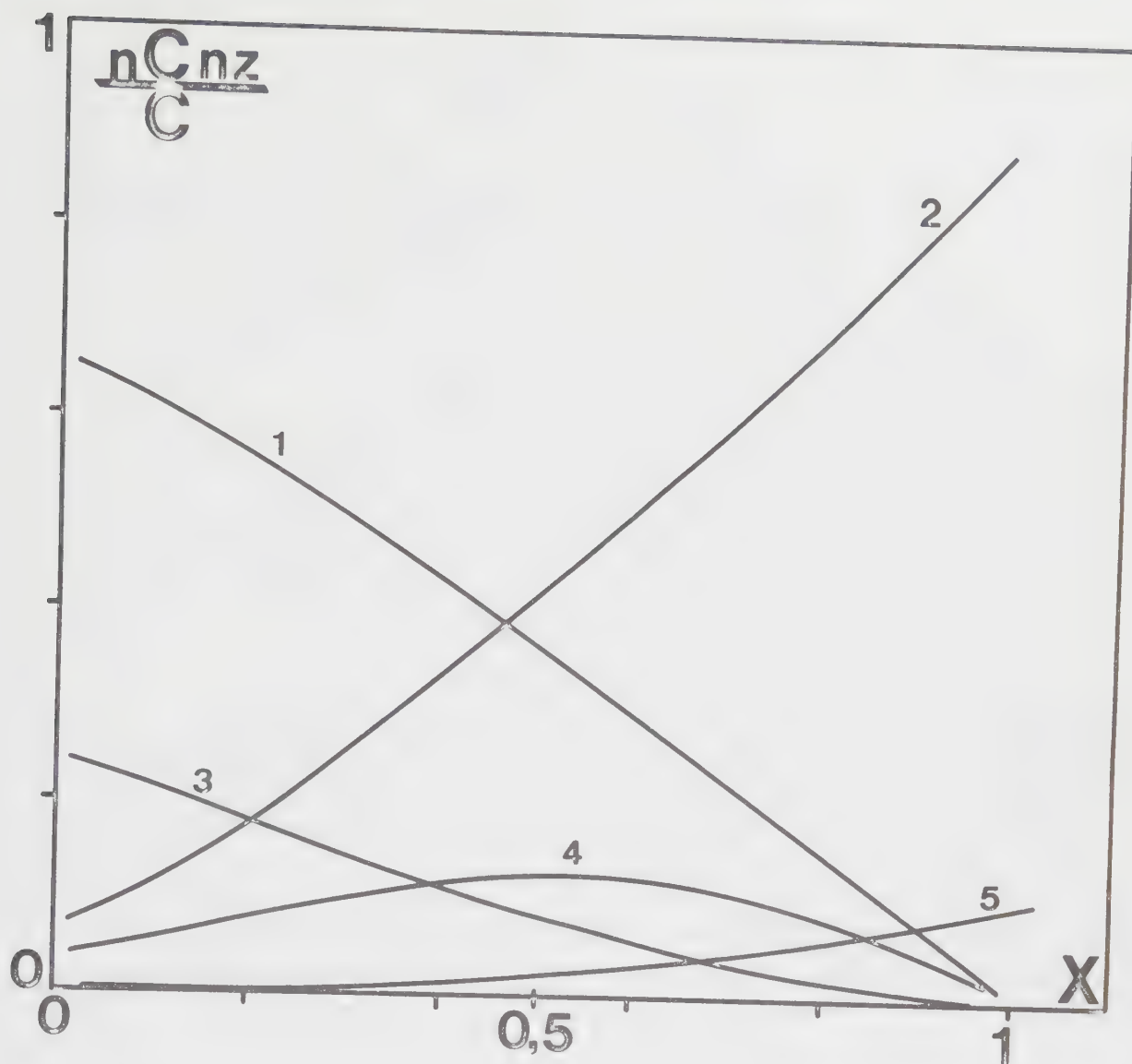


Fig. 34 b - Variation des concentrations relatives des espèces en fonction du taux de neutralisation x , compris entre 0 et 1, pour $C = 1$ M, à 65°C :

1 : C_{10} 2 : C_{11} 3 : C_{20} 4 : C_{21} 5 : C_{22}

TABLEAU 15

Valeurs des rapports $\frac{nC_{nz}}{C}$, pour C_{20} , C_{21} et C_{22} ,
pour $x = 0, 1; 0, 5; 0, 9$ à 5°C et 65°C , avec $C = 1 \text{ M}$.

	$2 C_{20}/C$ pour $x = 0, 1$	$2 C_{21}/C$ pour $x = 0, 5$	$2 C_{22}/C$ pour $x = 0, 9$
5°C	0, 29	0, 25	0, 28
65°C	0, 215	0,125	0, 075

L'effet de la température est nettement plus important sur les espèces C_{22} et C_{21} que sur C_{20} . En effet, le passage de 5°C à 65°C n'atteint que faiblement la valeur de $2 C_{20}/C$ (passage de 0, 29 à 0, 215 pour $x = 0, 1$), alors que celle de $2 C_{21}/C$ diminue de moitié (passage de 0, 25 à 0, 125 pour $x = 0, 5$) et celle de $2 C_{22}/C$ diminue des trois quarts (passage de 0, 28 à 0, 075 pour $x = 0, 9$). L'équilibre $2 C_{11} \rightleftharpoons C_{22}$ est le plus défavorisé par l'augmentation de température.

Variation de la concentration relative des espèces en fonction de la concentration.

Les courbes $\frac{nC_{nz}}{C}$ obtenues à 5°C pour $C = 0, 05 \text{ M}$ et $C = 2 \text{ M}$, en supposant que les constantes calculées sont valables à cette concentration permettent d'établir le tableau 16 ci- après:

TABLEAU 16

Valeurs des rapports $\frac{nC_{nz}}{C}$, pour C_{20} , C_{21} et C_{22} , pour $x = 0,1; 0,5; 0,9$, pour $C = 0,05 \text{ M}$ et $2,00 \text{ M}$ à 5°C .

C (H_3PO_4)	$2 C_{20}/C$ pour $x = 0,1$	$2 C_{21}/C$ pour $x = 0,5$	$2 C_{22}/C$ pour $x = 0,9$
0,05 M	0,02	0,03	0,032
2,00 M	0,39	0,32	0,38

Ces résultats montrent la disparition quasi totale des espèces dimères sous l'effet de la dilution. Remarquons, toutefois, que pour la concentration 0,05 M le monomère seul n'est pas encore atteint.

III, 2.4. Réseaux $\text{ph} = f(x)_C$ pour $1 \leq x \leq 2$.

III, 2.4.1. Equilibres prédominants retenus.

Dans la zone où le taux de neutralisation est compris entre 1 et 2, compte tenu de la forme des réseaux $\text{ph} = f(x)_C$ (fig. 35) qui présentent un point de concours bien défini (point isohydrique), la méthode proposée par CARPENI [113, 114], permet d'atteindre rapidement les espèces les plus probablement présentes dans la solution.

Les équilibres retenus en première approche et les espèces correspondantes sont les suivants [79] :

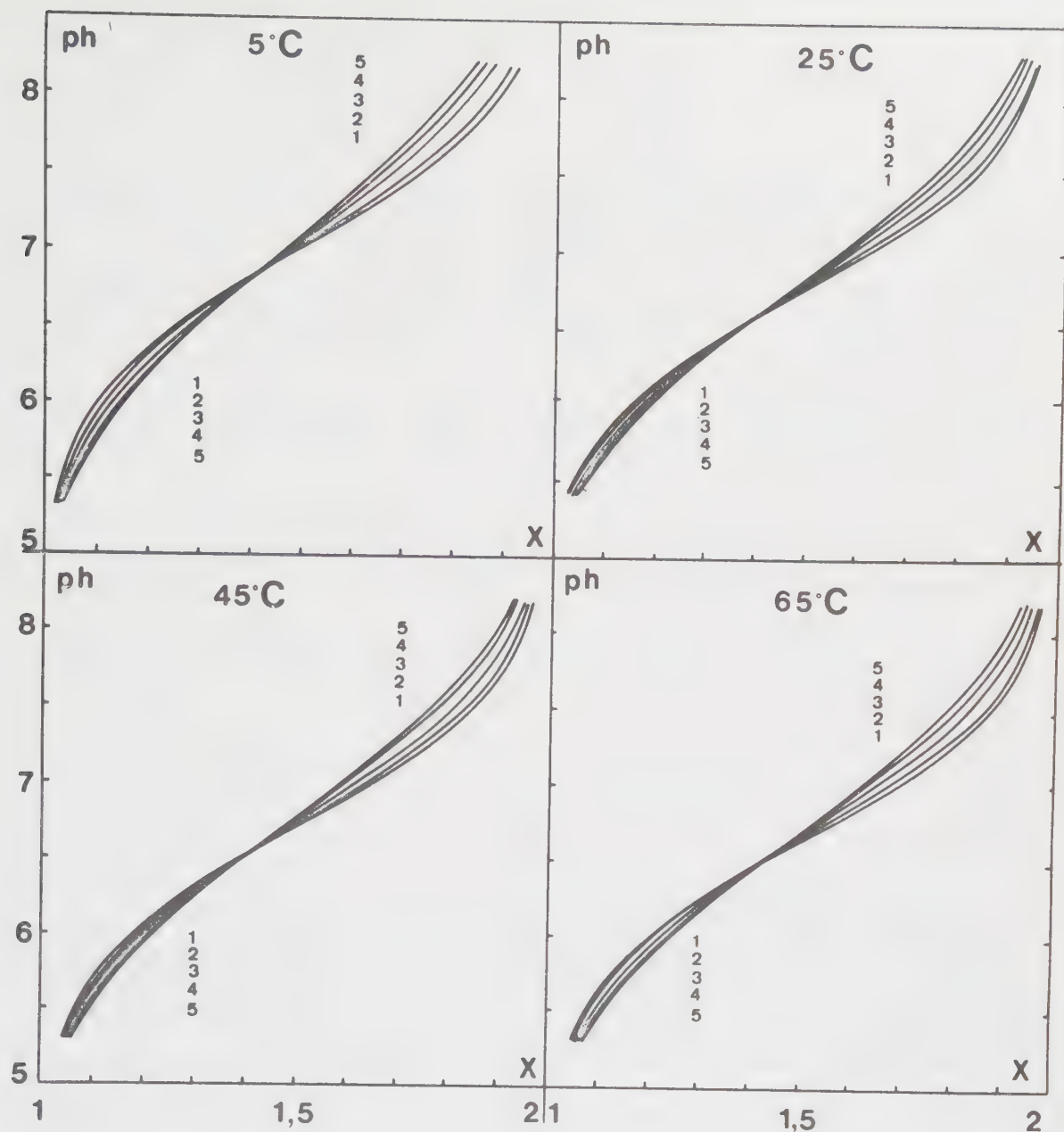
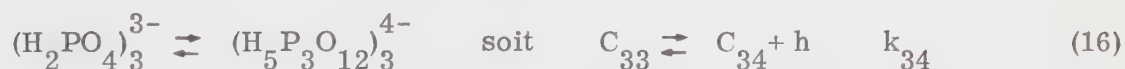


Fig. 35 - Réseau des courbes de neutralisation $\text{ph} = f(x)_C$, pour un taux de neutralisation compris entre 1 et 2, à 5°C, 25°C, 45°C et 65°C.

1 : $C = 1 \text{ M}$, 2 : $C = 0,79 \text{ M}$, 3 : $C = 0,50 \text{ M}$

4 : $C = 0,20 \text{ M}$, 5 : $C = 0,10 \text{ M}$



L'étude de l'ensemble de ces équilibres [119] nous a conduits à conclure que les équilibres k_{31} (15) et k_{34} (16) étaient négligeables dans la zone de concentration envisagée. Nous retiendrons donc les équilibres successifs k_{12} (11), $k_{c_{21}}$ (12), k_{23} (13), k_{24} (14) et les deux équilibres globaux suivants qui en découlent:



III, 2.4.2. Détermination des valeurs approchées des constantes d'équilibre.

Les valeurs approchées des constantes successives ont été déterminées par la méthode proposée par CARPENI[113, 114]. Ces valeurs approchées déterminées, il est possible d'en déduire celles des constantes globales F_{23} et F_{24} [79] .

Les valeurs de départ retenues pour les différentes constantes à 5, 25, 45 et 65 °C sont consignées dans le tableau 17.

TABLEAU 17

Valeurs "de départ" des constantes des équilibres retenus pour
x compris entre 1 et 2.

t°C	$k_{12} (10^{-7})$	k_{c22}	$F_{23} (10^{-7})$	$F_{24} (10^{-15})$
5	1	0,40	4,0	1,2
25	1,7	0,30	4,2	1,7
45	2	0,25	4,4	2,0
65	2,5	0,20	5,0	2,5

III, 2.4.3. Calcul des valeurs "définitives" des constantes d'équilibre.

Les valeurs "définitives" des constantes des équilibres retenus sont calculées par régression non linéaire[115., Annexe], à partir des équations de conservation des masses et des charges:

$$C = C_{11} + C_{12} + 2 C_{22} + 2 C_{23} + 2 C_{24} \quad (19)$$

$$CX = C_{11} + 2 C_{12} + 2 C_{22} + 3 C_{23} + 4 C_{24} , \quad (20)$$

ou encore:

$$C = C_{11}(1 + k_{12} h^{-1}) + 2 C_{11}^2 (kc_{22} + F_{23} h^{-1} + F_{24} h^{-2}) \quad (21)$$

$$CX = C_{11}(1 + 2k_{12} h^{-1}) + C_{11}^2 (2kc_{22} + 3 F_{23} h^{-1} + 4 F_{24} h^{-2}) . \quad (22)$$

Dans les équations (20) et (22) nous avons porté directement X.

Pour les valeurs de ph considérées ($5 < ph < 8$) nous pouvons admettre que le terme $\frac{h - oh}{C}$ est négligeable, d'où l'équivalence de x et $X = x + \frac{h - oh}{C}$

A partir des équations (21) et (22), correspondant au modèle mathématique choisi, le taux x est calculé à un ph et une concentration donnés. Dans la méthode que nous utilisons, tous les paramètres varient simultanément jusqu'à ce que les "valeurs calculées" et les "valeurs expérimentales" soient en bon accord. Comme précédemment, et pour des raisons identiques, nous n'avons pas utilisé les zones de x voisines des points d'inflexion. Notre calcul a été effectué pour des valeurs de x comprises entre 1,1 et 1,9.

La valeur de la constante k_{24} de l'équilibre (14) a été difficile à déterminer.

Cette difficulté a deux sources: d'une part, l'influence de la constante k_{24} (par F_{24} dans le calcul) est faible par rapport à k_{23} (12) et k_{12} (11).

D'autre part, l'influence de cet équilibre (14) n'est appréciable que dans la zone de taux proche de 2, qui a été en partie écartée ($\Delta ph / \Delta x$ trop important, cf III, 2.3.3.).

Les valeurs "définitives" des constantes avec leurs intervalles de confiance sont consignées dans le tableau 18.

TABLEAU 18

Valeurs "définitives" des constantes des équilibres retenus pour x compris entre 1 et 2, en milieu eau- KCl 3 M .

$t^{\circ}\text{C}$	$k_{12} (10^{-7})$	kc_{22}	$k_{23} (10^{-7})$	$k_{24} (10^{-9})$	Ecart type S (10^{-3})
5	$1,031^{+0,009}_{-0,009}$	$0,468^{+0,034}_{-0,034}$	$8,33^{+0,27}_{-0,27}$	2 (*)	3,3
25	$1,696^{+0,016}_{-0,016}$	$0,417^{+0,034}_{-0,034}$	$10,49^{+0,39}_{-0,39}$	4 (*)	3,7
45	$2,110^{+0,015}_{-0,015}$	$0,350^{+0,025}_{-0,025}$	$12,91^{+0,41}_{-0,41}$	4 (*)	3,0
65	$2,420^{+0,018}_{-0,018}$	$0,283^{+0,024}_{-0,024}$	$18,62^{+0,60}_{-0,60}$	5 (*)	3,2

(*) La valeur de la constante k_{24} , qui a été obtenue après itération n'a "aucune signification" (cf. Annexe). Nous donnons ici l'ordre de grandeur probable de celle-ci.

Remarques:

1°/ La valeur de la constante d'isopolyassociation kc_{22} est bien définie, ce qui n'était pas le cas pour kc_{20} . La valeur de kc_{22} , de l'ordre de grandeur de kc_{20} , prouverait que les espèces dimères sont en concentration relativement constante pour les taux compris entre 0 et 2.

2°/ La valeur de k_{23} est mieux définie que celle des constantes k_{21} et k_{22} . Ceci est normal puisqu'une erreur identique sur x entraîne une erreur moindre sur le ph , suivant que l'on considère les réseaux $ph = f(x)_C$ pour $0 < x < 1$ ou $1 < x < 2$.

3°/ La constante k_{24} , n'a "aucune signification".
A 5°C par exemple $k_{24} = (0,251^{+0,318}_{-0,318}) \cdot 10^{-8}$. Cela ne signifie pas forcément l'absence de cet équilibre. La difficulté de la détermination de cette constante provient du fait que le calcul utilise la constante $F_{24} = kc_{22} k_{23} k_{24}$, dans laquelle le produit $k_{23} k_{24}$ est de l'ordre de 10^{-16} .

De plus, l'équilibre $C_{24} \rightleftharpoons 2C_{12}$, qui tend à diminuer la concentration des espèces dimères, doit également intervenir au voisinage de $x = 2$.

III, 2.4.4. Effet de la température sur les équilibres étudiés.

L'influence de la température est mise en évidence sur la figure 36. L'élévation de la température a pour effet d'augmenter la dissociation des espèces C_{11} , C_{22} et vraisemblablement C_{23} et de diminuer au contraire la formation de l'espèce C_{22} .

En négligeant, en première approximation les variations des coefficients d'activité des espèces chimiques, nous pouvons calculer les valeurs approchées des variations d'enthalpie correspondant aux équilibres envisagés.

$$k_{12} \quad \Delta H^\circ (11) \quad = \quad 1,91 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{entre } 25^\circ\text{C et } 65^\circ\text{C})$$

$$k_{c_{22}} \quad \Delta H^\circ (12) \quad = \quad -1,31 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{entre } 5^\circ\text{C et } 45^\circ\text{C})$$

$$k_{23} \quad \Delta H^\circ (13) \quad = \quad 1,92 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{entre } 5^\circ\text{C et } 45^\circ\text{C})$$

Les valeurs de k_{24} sont connues avec trop peu de précision pour permettre de calculer $\Delta H^\circ (14)$ correspondant.

III, 2.4.5. Variations de la concentration relative des espèces.

La variation de la concentration relative des espèces (C_{11} , C_{12} , C_{22} , C_{23}), suivie en fonction de la concentration et du taux en utilisant, dans les équations (19) et (20), les valeurs des constantes d'équilibres k_{12} , $k_{c_{22}}$, k_{22} (Tableau 18).

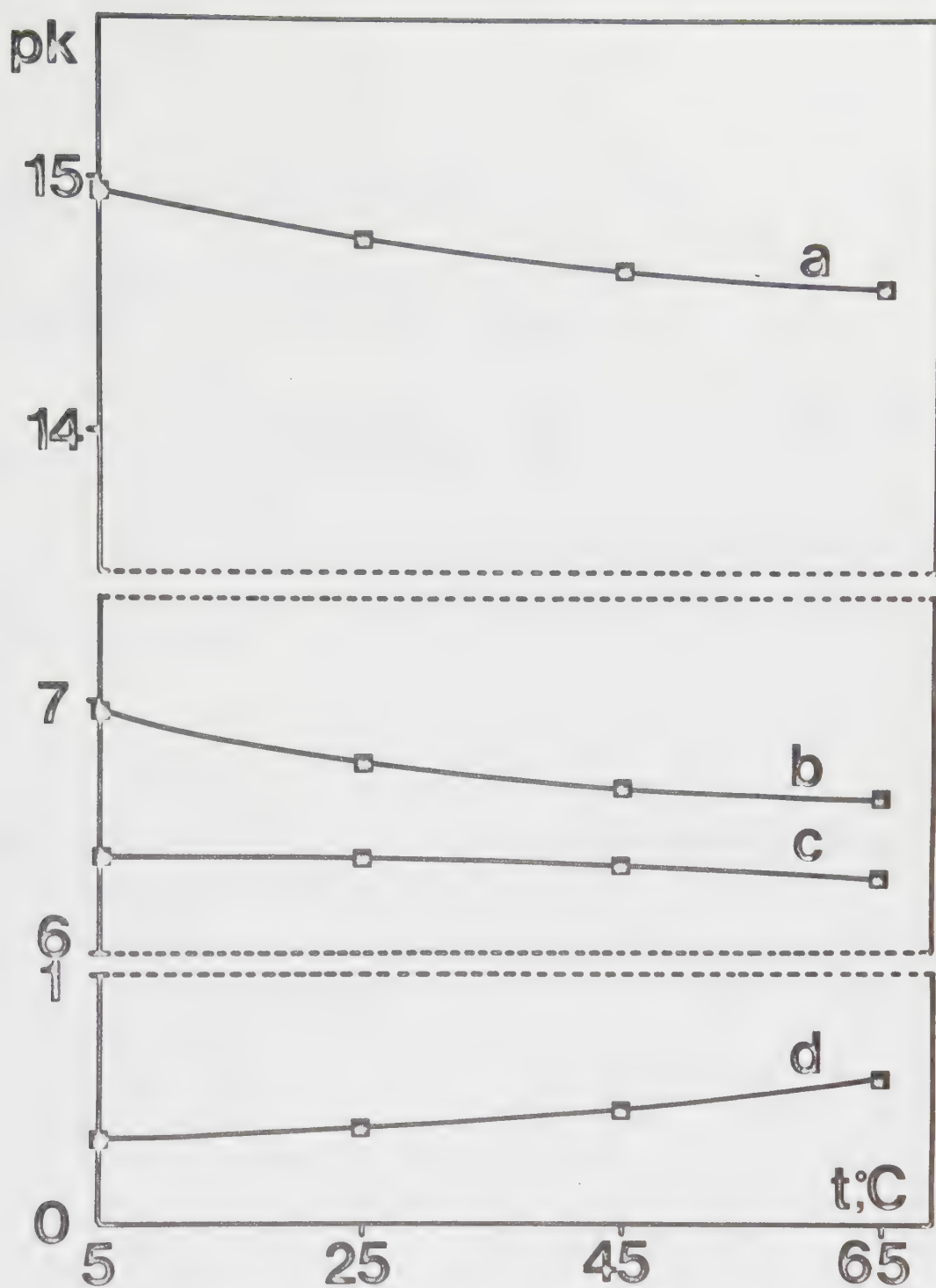


Fig. 36 - Variation des constantes d'équilibre en fonction de la température .

$$a = pF_{24}$$

$$b = pF_{23}$$

$$c = pk_{12}$$

$$d = pkc_{22}$$

Variation en fonction de la température.

La figure 37 représente les courbes $\frac{nC_{nz}}{C} = f(x)_t$ pour la concentration $C = 1 \text{ M}$: 37a (à 5°C); 37b (à 65°C).

Sur le tableau 19 ci-dessous, sont portées les concentrations relatives des espèces C_{22} et C_{23} à 5 et 65°C pour les taux $1,1$; $1,5$ et $1,9$.

L'espèce C_{24} ne figure pas sur ce tableau, ni sur les courbes de la figure 45, car la constante k_{24} n'a pas été définie avec un intervalle de confiance significatif.

TABLEAU 19

Valeurs des rapports $2C_{22}/C$ et $2C_{23}/C$ en fonction du taux ($x = 1,1$; $1,5$; $1,9$) et de la température (5°C , 65°C) pour $C = 1 \text{ M}$.

t° C	$2 C_{22}/C$			$2 C_{23}/C$		
	x = 1,1	x = 1,5	x = 1,9	x = 1,1	x = 1,5	x = 1,9
05	0,280	0,050	0,0	0,136	0,460	0,160
65	0,220	0,042	0	0,115	0,375	0,135

Une augmentation de la température entraîne une diminution des espèces dimères C_{22} et C_{23} moins importante que pour C_{20} , C_{21} et C_{22} (Tableau 15).

Notons que l'espèce C_{23} se trouve en plus forte proportion pour le taux $x = 1,9$ que pour le taux $x = 1,1$. Cette asymétrie de la courbe $2 C_{22}/C$ par rapport à l'axe $0 \leq x \leq 1,5$ pourrait être due à l'espèce C_{24} dont nous n'avons pas tenu compte.

Variation en fonction de la concentration en phosphate.

Les figures 37a et 38 nous permettent de comparer, à 5 °C, la variation de la concentration relative des espèces C_{11} , C_{12} , C_{22} et C_{23} lorsque la concentration varie de 1 M à 0,1 M.

Le tableau 20 résume les résultats donnant la concentration relative des espèces C_{11} , C_{12} , C_{22} et C_{23} pour les concentrations en phosphate égales à 1 M et 0,1 M et pour les taux de neutralisation 1,1; 1,5 et 1,9. Les sommes ΣC_{1z} et ΣC_{2z} permettent de comparer l'importance des espèces monomères et dimères.

TABLEAU 20

Variation des concentrations relatives des espèces monomères (ΣC_{1z}) et des espèces dimères (ΣC_{2z}) en fonction du taux et de la concentration.

x →	1, 1		1, 5		1, 9	
C	1 M	0,1 M	1 M	0,1 M	1 M	0,1 M
C_{11}/C	0,552	0,825	0,224	0,420	0,022	0,075
C_{12}/C	0,032	0,075	0,272	0,435	0,822	0,880
$2C_{22}/C$	0,280	0,058	0,050	0,013	0,0	0,0
$2C_{23}/C$	0,136	0,043	0,460	0,135	0,160	0,050
ΣC_{1z}	0,584	0,900	0,496	0,853	0,844	0,955
ΣC_{2z}	0,416	0,101	0,510	0,150	0,160	0,050

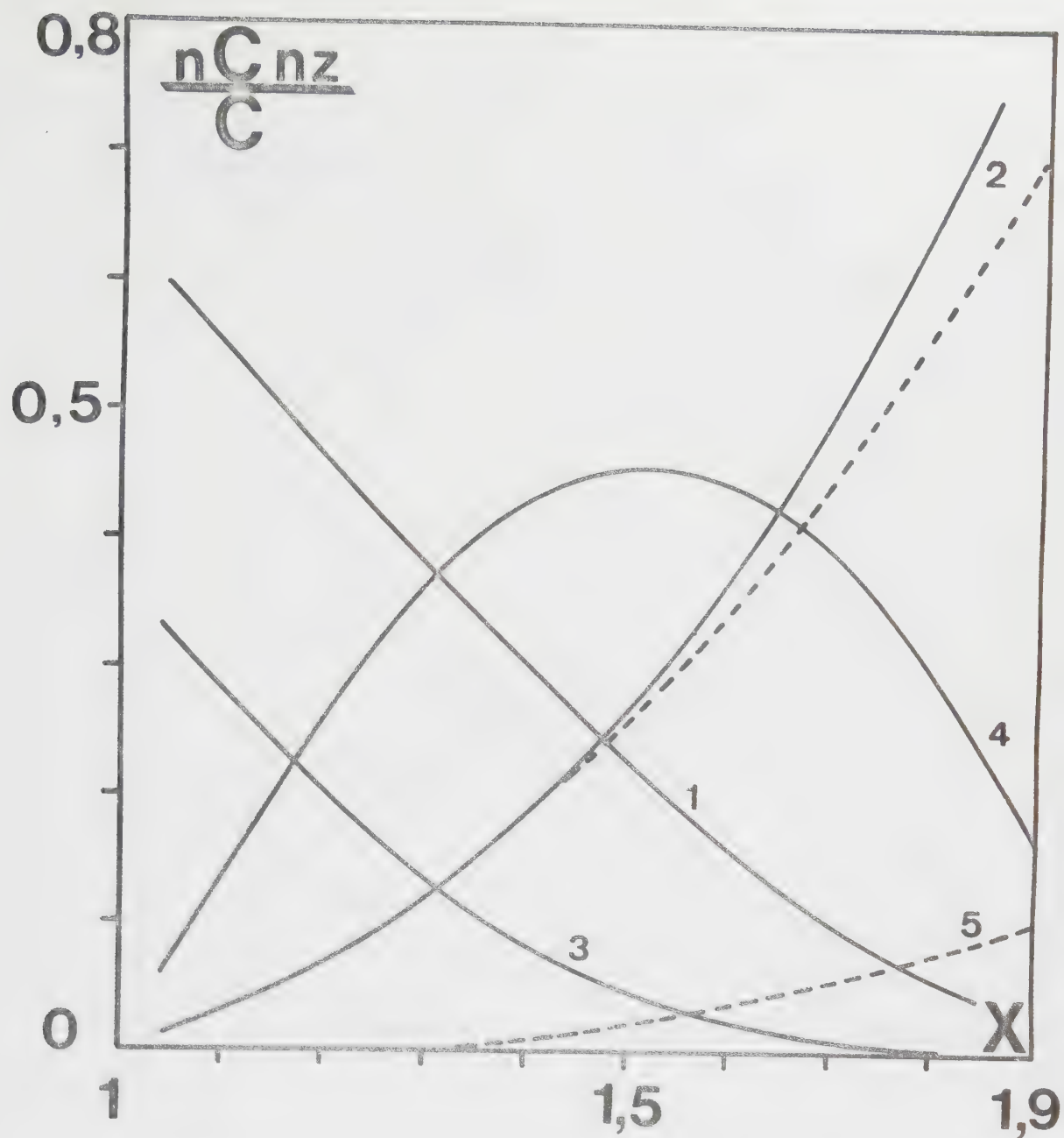


Fig. 37 a - Variation des concentrations relatives des espèces en fonction du taux de neutralisation x , compris entre 1 et 2, pour $C = 1 \text{ M}$, à 5°C :

1 : C_{11} 2 : C_{12} 3 : C_{22} 4 : C_{23} 5 : C_{24}

Les courbes en pointillé sont obtenues en introduisant k_{24}^* .

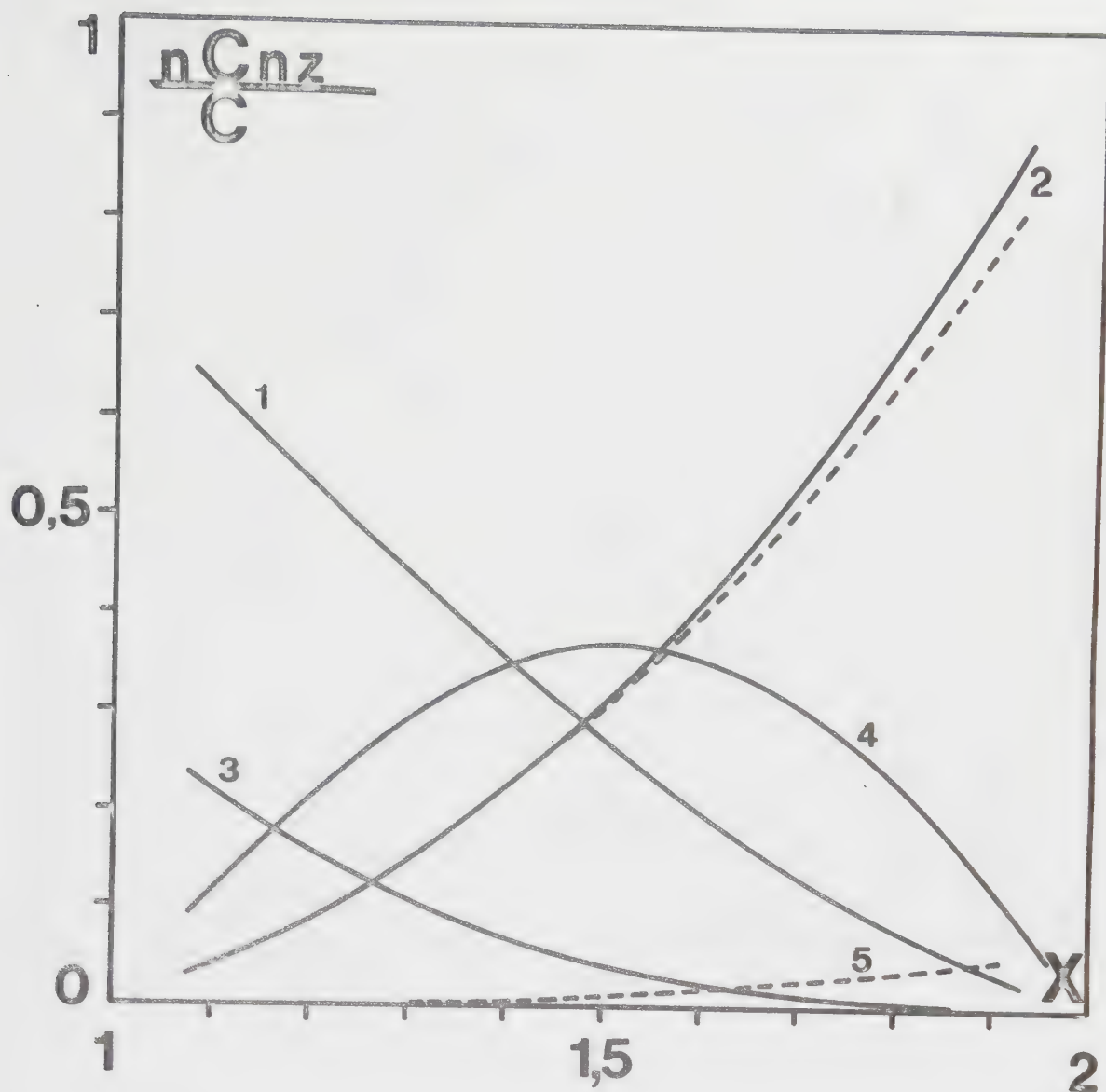


Fig. 37 b - Variation des concentrations relatives des espèces en fonction du taux de neutralisation x , compris entre 1 et 2, pour $C = 1$ M, à 65°C :

1 : C_{11} 2 : C_{12} 3 : C_{22} 4 : C_{23} 5 : C_{24}

Les courbes en pointillé sont obtenues en introduisant k_{24} .

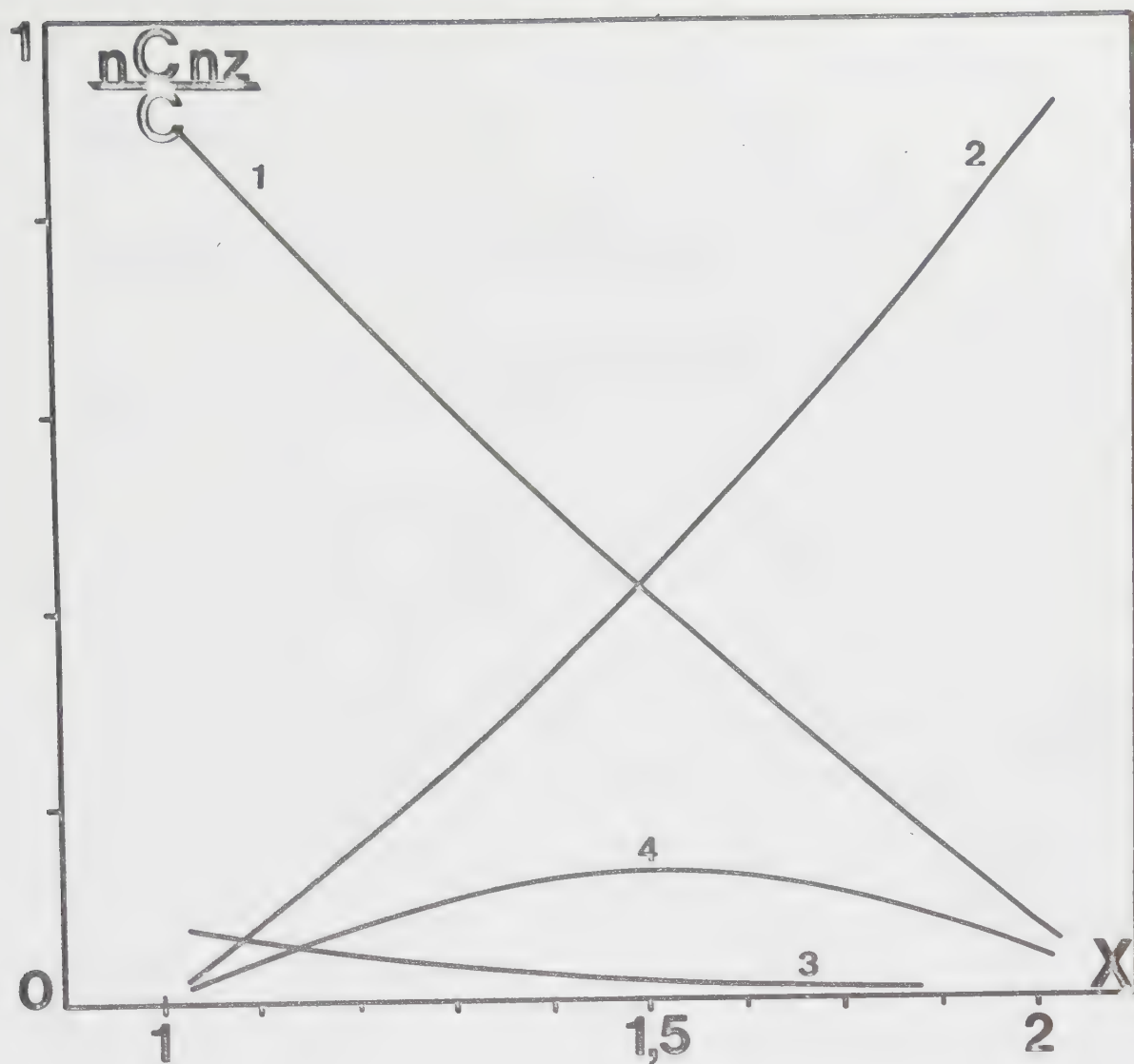


Fig. 38 - Variation des concentrations relatives des espèces en fonction du taux de neutralisation, pour x compris entre 1 et 2, pour $C = 0,1 \text{ M}$, à 5°C , en négligeant k_{24} .

1 : C_{11}

2 : C_{12}

3 : C_{22}

4 : C_{23}

Remarques:

1°/ Pour le taux 1, 5, la somme des espèces dimères ΣC_{2z} est supérieure à celle des espèces monomères ΣC_{1z}

2°/ La somme des espèces dimères ΣC_{2z} est à peu près divisée par quatre lorsque la concentration passe de 1 M à 0,1 M.

3°/ La somme des espèces monomères ΣC_{1z} atteint sa valeur maximum pour $x = 1,9$. Dans le cas particulier où $C = 0,1$ M, la quasi totalité des espèces sont monomères.

4°/ Dans le milieu KCl 3M, à 5 °C, la concentration 0,1 M n'est pas suffisamment faible pour atteindre uniquement le monomère.

III, 2.5. Réseaux $ph = f(x)_C$ pour $2 \leq x \leq 3$.

III, 2.5.1. Équilibres prédominants retenus.

Dans la dernière zone de taux compris entre 2 et 3, compte tenu des résultats obtenus précédemment, qui ne font intervenir que des espèces dimères, nous avons envisagé les équilibres ci-dessous:



Des essais préliminaires à partir des réseaux $ph = f(x)_C$, (fig. 39) ont montré que l'influence des équilibres k_{25} (25), k_{26} (26) et kc_{26} (27) était négligeable. Seuls, les équilibres k_{13} et kc_{24} seront retenus.

III, 2.5.2. Détermination des valeurs "approchées" et "définitives" des constantes d'équilibre.

La valeur approchée de k_{13} a été déterminée au taux de neutralisation $x = 2,5$ sur la courbe la plus diluée [115]. Pour kc_{24} , nous avons pris la valeur de kc_{22} , approximation justifiée par l'ordre de grandeur de deux constantes d'isopolyassociation kc_{20} et kc_{22} précédemment déterminées.

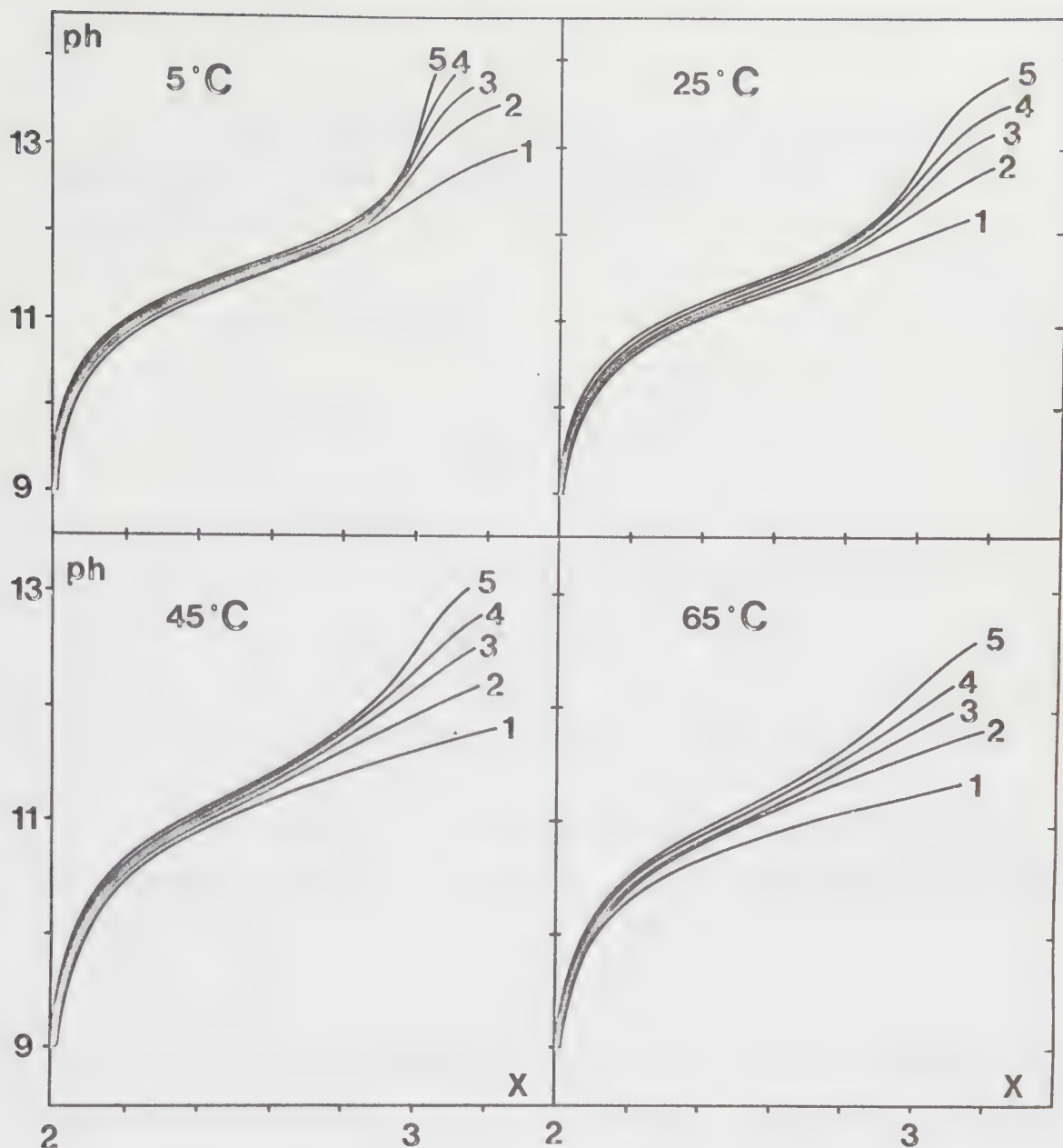


Fig. 39 - Réseau des courbes de neutralisation $\text{ph}=f(x)_C$, pour un taux de neutralisation compris entre 2 et 3, à 5°C, 25°C, 45°C, 65°C.

1 : $C = 0,05 \text{ M}$ 2 : $C = 0,20 \text{ M}$ 3 : $C = 0,50$

4 : $C = 1 \text{ M}$ 5 : $C = 2 \text{ M}$.

Les valeurs définitives des constantes k_{13} et kc_{24} sont calculées par régression non linéaire, à partir des équations de conservation des masses et des charges

$$C = C_{12} + C_{13} + 2C_{24} \quad (28)$$

$$Cx + h - oh = CX = 2 C_{12} + 3C_{13} + 4 C_{24} \quad (29)$$

soit en utilisant nos notations:

$$C = C_{12} (1 + k_{13} h^{-1}) + 2 C_{12}^2 kc_{24} \quad (30)$$

$$Cx + h - oh = CX = C_{12} (2 + 3 k_{13} h^{-1}) + 4 C_{12}^2 kc_{24} \quad (31)$$

Sur le tableau 21 nous avons consigné les valeurs définitives et les intervalles de confiance des constantes k_{13} et kc_{24} pour les diverses températures.

TABLEAU 21

Valeurs des constantes des équilibres retenus pour x compris entre 2 et 3, en milieu eau - KCl 3M.

$t^{\circ}\text{C}$	$k_{13} (10^{-12})$	kc_{24}	Ecart type S. (10^{-3})
5	$4,041 \pm 0,046$	$0,229 \pm 0,022$	3,7
25	$5,263 \pm 0,060$	$0,172 \pm 0,019$	3,6
45	$7,014 \pm 0,076$	$0,125 \pm 0,015$	3,2
65	$9,368 \pm 0,102$	$0,072 \pm 0,013$	3,4

Remarques-

1°/ La constante de polyassociation kc_{24} , bien définie, décroît rapidement en fonction de la température, sa valeur est nettement plus faible que celle de la constante kc_{22} correspondante (Cf Tableau 18).

2°/ La valeur de k_{13} à 65 °C ($9,37 \cdot 10^{-12}$) est plus de deux fois supérieure à celle obtenue à 5°C ($4,04 \cdot 10^{-12}$). Cette variation importante est à rapprocher de celles observées pour k_{12} et k_{23} pour $1 \leq x \leq 2$ (cf Tableau 18).

Les deux remarques précédentes montrent que, dans la zone $2 \leq x \leq 3$, les phénomènes d'isopolyassociation sont nettement moins importants et beaucoup plus affectés par l'élévation de température que dans la zone $1 \leq x \leq 2$.

III, 2.5.3. Effet de la température sur les équilibres étudiés.

La figure 40 montre la variation de pk_{13} et pkc_{24} en fonction de la température.

Les variations d'enthalpie correspondant à ces équilibres, ont été calculées, en supposant négligeables les variations des coefficients d'activité en fonction de la température:

$$k_{13} - \Delta H^\circ (23) = 2,42 \text{ kcal. mol}^{-1} \text{ (entre 5 et 45 } ^\circ\text{C)}$$

$$kc_{24} - \Delta H^\circ (24) = -2,83 \text{ kcal. mol}^{-1} \text{ (entre 5 et 45 } ^\circ\text{C)}$$

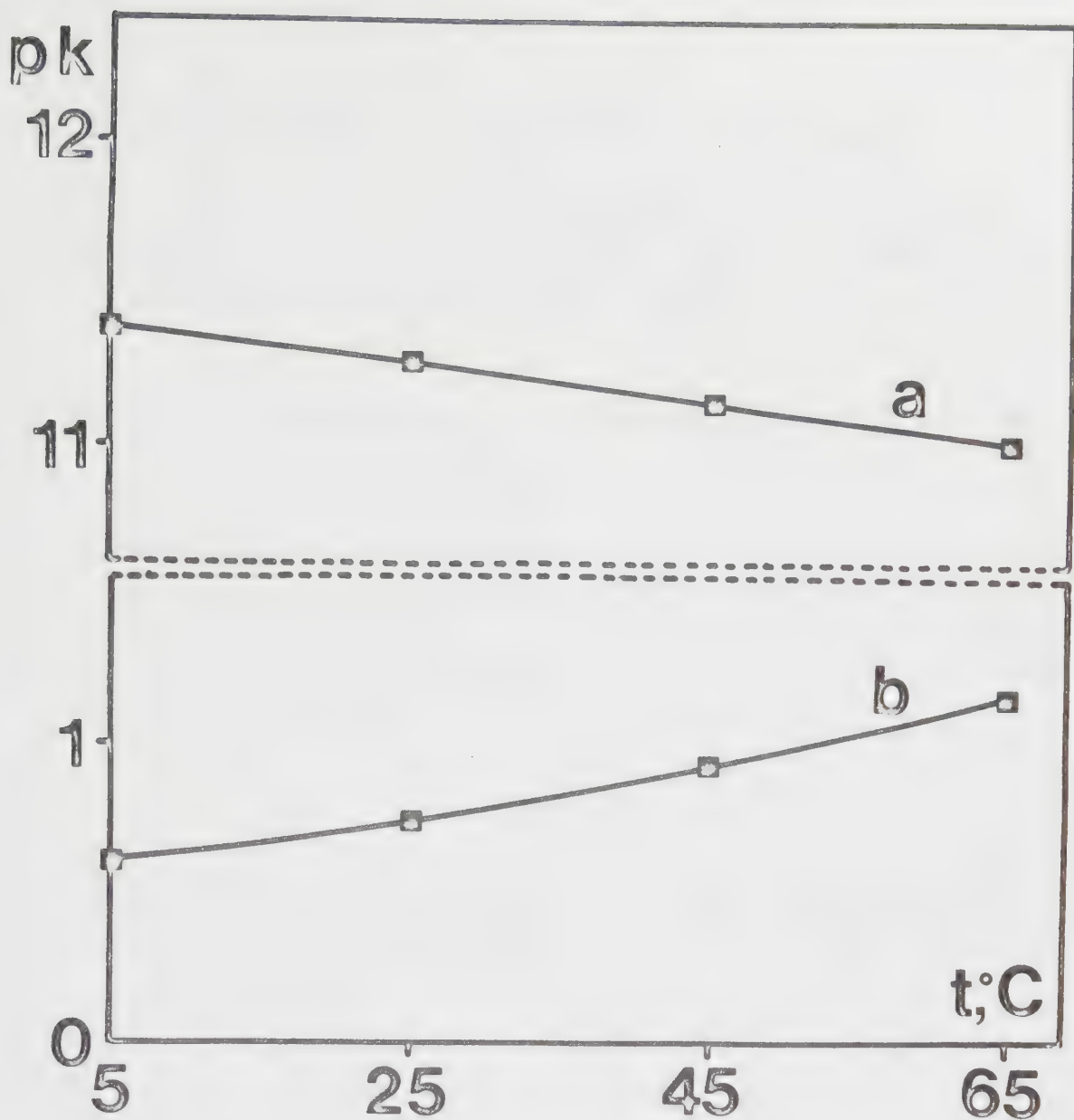


Fig. 40 - Variation des constantes d'équilibre en fonction de la température.

a : pk_{13}

b : pk_{c24}

III, 2.5.4. Variations de la concentration relative des espèces.

En utilisant les valeurs des constantes k_{13} et kc_{24} du tableau 21 il est possible de calculer les concentrations relatives des espèces en fonction de la concentration et du taux, pour une température donnée.

Variation de la concentration relative des espèces en fonction de la température.

Les courbes $\frac{nC_{nz}}{C} = f(x)_t$ pour $C = 1$ M sont portées sur la figure 41: (41a: 5°C, 41b: 65°C).

Nous étudions l'effet de la température en comparant les valeurs des concentrations relatives des espèces C_{12} , C_{13} et C_{24} à 5 et 65 °C pour divers taux (Tableau 22).

TABLEAU 22

Variation des concentrations relatives des espèces en fonction du taux ($x = 2, 1; 2, 5; 3, 0$) et de la température (5°C, 65 °C) pour $C = 1$ M.

	C_{12}/C			C_{13}/C			$2C_{24}/C$		
t°C	x=2, 1	x=2, 5	x=3, 0	x=2, 1	x=2, 5	x=3, 0	x=2, 1	x= 2, 5	x=3, 0
5	0, 695	0, 425	0, 020	0, 0975	0, 505	0, 980	0, 110	0, 042	0, 0
65	0, 817	0, 480	0, 105	0, 0975	0, 497	0, 905	0, 047	0, 016	0, 0

Le tableau 22, comme la figure 41, montrent que la quantité relative des espèces monomères augmente avec la température. L'espèce dimère C_{24} décroît très vite avec la température et surtout avec le taux.

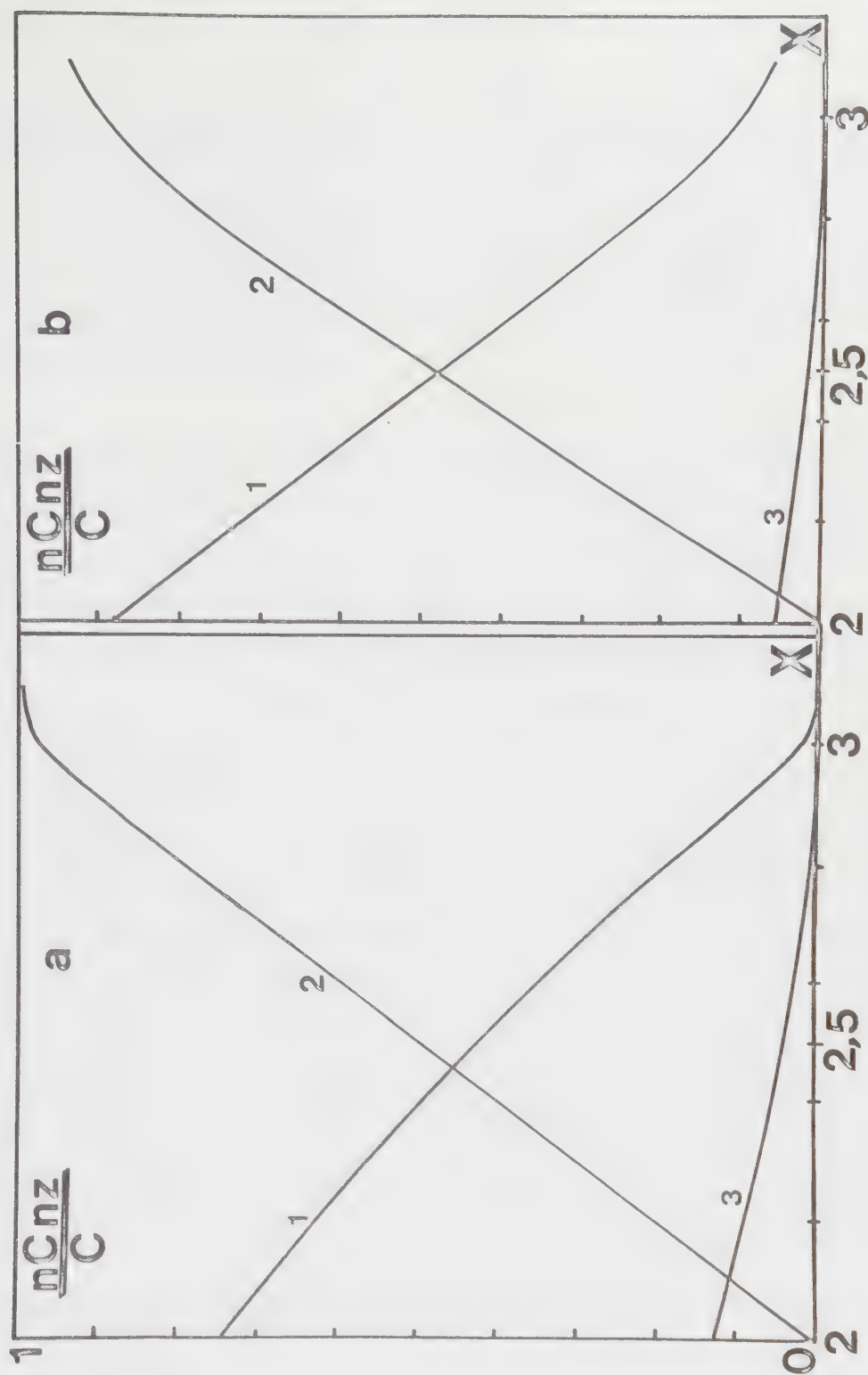


Fig. 41 - Variation des concentrations relatives des espèces en fonction du taux de neutralisation compris entre 2 et 3, pour $C = 1 \text{ M}$.

a : 5°C b : 65°C

1 : C₁₂

2 : C₁₃

3 : C₂₄

Variation de la concentration relative des espèces en fonction de la concentration.

Les figures 41a et 42 permettent de comparer la variation de la concentration relative des espèces pour les concentrations $C = 1M$ et $C = 0,05 M$ à $5^\circ C$. Il est évident que pour $C = 0,05 M$, seules demeurent les espèces monomères C_{12} et C_{13} .

Remarque: Pour $C = 1 M$, l'espèce C_{24} est bien définie, en particulier pour les taux de valeurs voisines de 2. Une extrapolation pour $x = 2$ donne, pour cette espèce, une concentration relative qui devrait être retrouvée par les valeurs obtenues dans la zone $1 \leq x \leq 2$ pour $x = 2$. Mais, comme nous l'avons remarqué (Cf III, 2.4.3.), la "signification" pratiquement nulle de la constante k_{24} ne nous a pas permis d'atteindre ce résultat.

Si nous supposons que la courbe $\frac{2C_{24}}{C} = f(x)$ est pratiquement symétrique par rapport à l'axe $x = 2$, les concentrations de C_{24} pour $x = 1,9$ et $x = 2,1$ sont très peu différentes. (La symétrie des courbes $C_{11}/C = f(x)$ et $C_{22}/C = f(x)$ par rapport à l'axe $x = 1$ et C_{12}/C par rapport à l'axe $x = 2$ peut justifier cette supposition).

Partant de la formule $C_{24} = C_{11}^2 F_{24} h^{-2}$, connaissant C_{24} (pris pour $x = 2,1$), C_{11} (pris pour $x = 1,9$) et h (pris pour $x = 1,9$), nous pouvons calculer $F_{24} = \frac{C_{24} \cdot h^{-2}}{C_{11}^2}$, puis $k_{24} = \frac{F_{24}}{k_{22} \cdot k_{33}}$.

Le tableau 23 résume les résultats obtenus à $5, 25, 45, 65^\circ C$ pour $C = 1 M$.

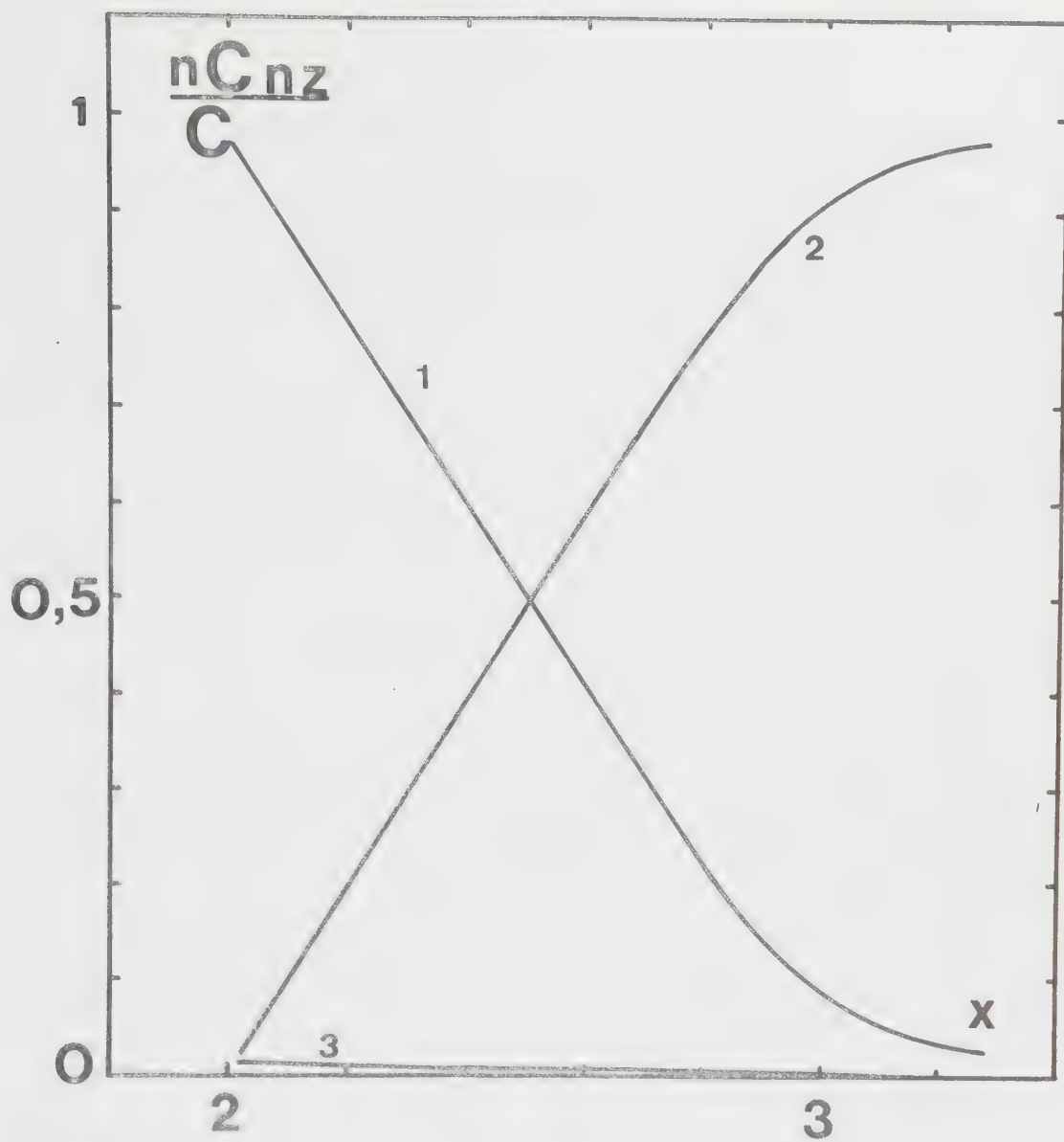


Fig. 42 - Variation des concentrations relatives des espèces en fonction du taux de neutralisation x , compris entre 2 et 3, pour $C = 0,05$ M à 5°C .

1 : C_{12}

2 : C_{13}

3 : C_{24}

TABLEAU 23

Résultats numériques permettant d'évaluer la valeur de la constante k_{24} , pour $C = 1 \text{ M}$.

nC_{nz}/C	5 °C	25 °C	45 °C	65 °C
C_{11}/C ($x = 1, 9$)	0,030	0,030	0,035	0,036
C_{11}^2	$9 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$12,25 \cdot 10^{-4}$	$12,96 \cdot 10^{-4}$
$2C_{24}/C$ ($x = 2, 1$)	0,110	0,090	0,072	0,064
C_{24}	0,55	0,45	0,036	0,032
ph ($x=1, 9$)	8,50	8,21	8,06	8,00
h^2	$1 \cdot 10^{-17}$	$3,80 \cdot 10^{-17}$	$7,25 \cdot 10^{-17}$	10^{-16}
$F_{24}(\text{calculé})$	$0,61 \cdot 10^{-15}$	$1,90 \cdot 10^{-15}$	$2,13 \cdot 10^{-15}$	$2,47 \cdot 10^{-15}$
F_{23} ($1 < x < 2$)	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
$k_{24}(\text{calculé})$	$1,66 \cdot 10^{-9}$	$4,75 \cdot 10^{-9}$	$4,84 \cdot 10^{-9}$	$4,94 \cdot 10^{-9}$

Les valeurs de k_{24} , déterminées avec plus de précision, sont de l'ordre de grandeur prévu (cf Tableau 20).

III, 2.6. CONCLUSION-

2.6.1. Résultats numériques.

Le tableau 20 montre que la somme des concentrations relatives des espèces dimères est quelquefois supérieure à celle des espèces monomères. Ces résultats mettent en évidence l'importance des phénomènes d'isopoly-association. Dans le milieu étudié, pour des valeurs du taux de neutralisation comprises entre 0 et 3, l'existence des équilibres ci-dessous est prouvée. Les valeurs des constantes et des variations d'enthalpie (ΔH°), d'enthalpie libre (ΔG°) et d'entropie (ΔS°) sont consignées dans le tableau récapitulatif 24.

TABLEAU 24

Tableau récapitulatif des valeurs des constantes d'équilibre en milieu eau-KCl 3M

Equilibre	Cte	5°C	25°C	45°C	65°C	ΔH° kcal/mol	ΔG° kcal/mol	ΔS° cal/mol
$C_{10} \rightleftharpoons C_{11}^{+h}$ (1)	$k_{11}(10^{-2})$	1,10	1,05	0,96	0,83	-0,60 [*]	2,71	-11,1
$2C_{10} \rightleftharpoons C_{20}$ (2)	kc_{20}	0,59	0,41	0,38	0,28	-1,76 ^{**}	0,53	-7,68
$C_{20} \rightleftharpoons C_{21}^{+h}$ (3)	$kc_{21}(10^{-2})$	2,67	2,42	1,80	1,24	-1,71 [*]	2,22	-752
$C_{21} \rightleftharpoons C_{22}^{+h}$ (4)	$k_{22}(10^{-3})$	3,22	2,76	2,29	1,20	-1,51 [*]	3,51	-12,52
$C_{11} \rightleftharpoons C_{12}^{+h}$ (5)	$k_{12}(10^{-7})$	1,03	1,70	2,11	2,42	1,91 ^{**}	9,28	-24,73
$2C_{11} \rightleftharpoons C_{22}$ (6)	kc_{22}	0,47	0,42	0,35	0,28	-1,31 [*]	0,51	-6,11
$C_{22} \rightleftharpoons C_{23}^{+h}$ (7)	$k_{23}(10^{-7})$	8,33	10,49	12,91	18,62	1,92 [*]	8,20	-21,38
$C_{23} \rightleftharpoons C_{24}^{+h}$ (8)	$k_{24}(10^{-9})$	1,66	4,75	4,84	4,94	1,10 ^{**}	11,41	-34,60
$C_{12} \rightleftharpoons C_{13}^{+h}$ (9)	$k_{13}(10^{-12})$	4,04	5,26	7,01	9,37	2,42 [*]	15,46	-43,76
$2C_{12} \rightleftharpoons C_{24}$ (10)	kc_{24}	0,23	0,17	0,12	0,07	-2,83 [*]	1,06	-13,05

Les variations d'enthalpie sont supposées sensiblement constantes entre 5 et 45 °C (*) ou entre 25 et 65 °C (**).

A partir des valeurs de ces constantes partielles successives, nous pouvons calculer les constantes globales F_{21} , F_{22} , F_{23} et F_{24} .

III, 2.6.2. Particularités des réseaux $ph = f(X)_C$.

Les courbes $ph = f(X)_C$, à 5 °C, où les conditions sont les plus favorables à l'isopolyassociation laissent paraître la présence de plusieurs points de concours:

1°/ Pour $0 < X < 1$ (fig. 43), le point de concours a les coordonnées suivantes: $0,28 < X_i < 0,32$; $1,55 < ph_i < 1,65$. Les courbes de concentration différente sont très proches.

2°/ Pour les valeurs de x comprises entre 1 et 2, les valeurs de x et de X sont confondues (fig. 35). Ici, les coordonnées du point isohydrique sont $1,44 < x_i < 1,47$; $6,8 < ph_i < 6,95$. Il est à remarquer que le ph de ce point est proche de $\frac{1}{2} p_{ki} = 7,08$. Dans ce cas particulier, le point isohydrique du "soluté" et du "solvant" [120, 121, 122] sont pratiquement confondus, ce qui expliquerait les qualités exceptionnelles de tampon des solutions dont le taux est voisin de 1,5.

3°/ Après la deuxième neutralisation, ($2 < x < 3$), les courbes $ph = f(X)_C$ tendent à être confondues à partir de $X = 2,93$ (fig. 44).

Cette zone de concours est due à la disparition des espèces poly-associées. Seule l'espèce C_{13} demeure, il est donc normal que les courbes du réseau $ph = f(X)_C$ se confondent en une seule courbe: la "courbe la plus diluée" [123, 124] .

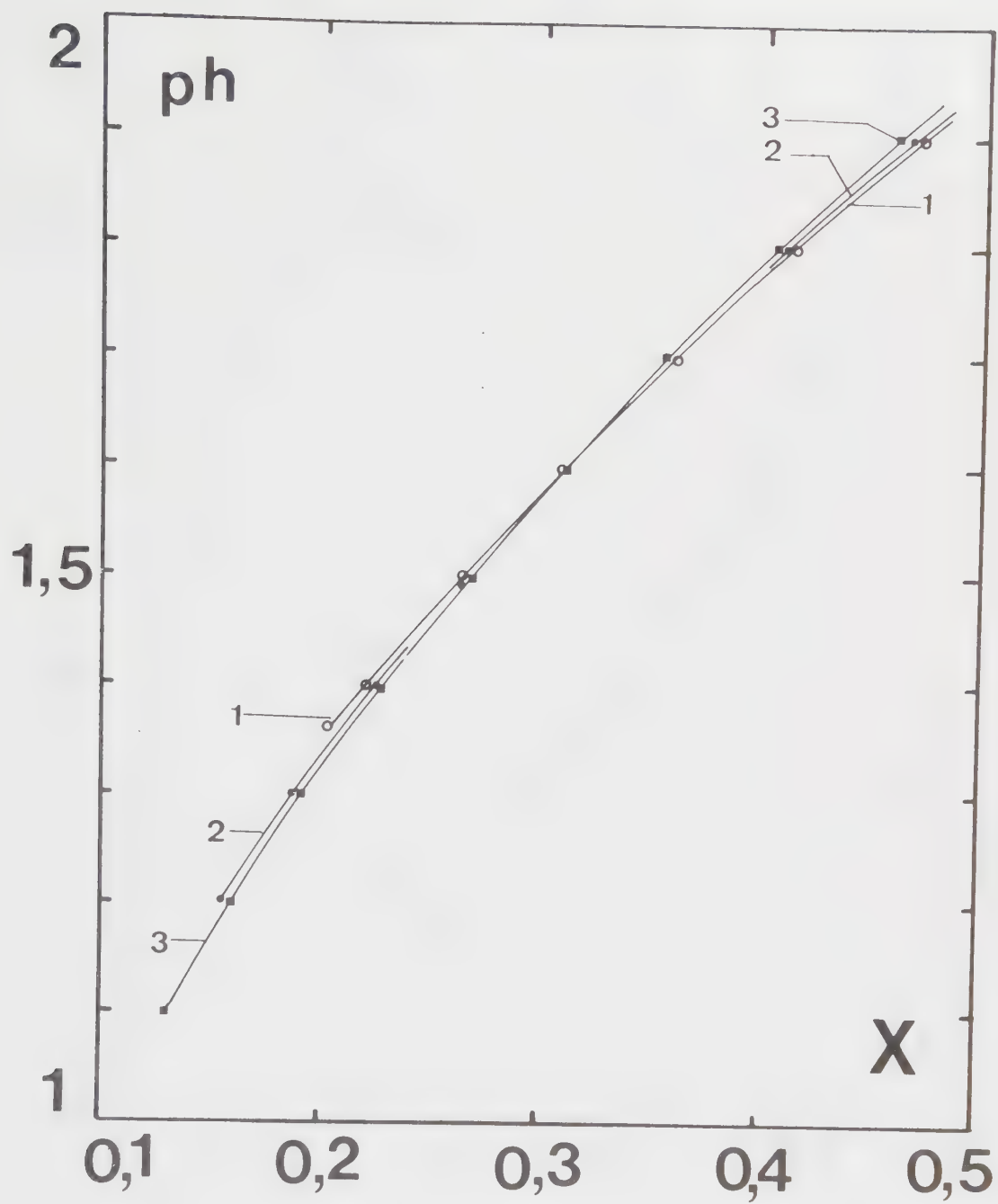


Fig. 43 - Réseau de neutralisation $\text{ph}=f(X)_C$, en milieu KCl 3 M, à 5°C, pour X (taux de neutralisation efficace) compris entre 0 et 1 :

1 : $C = 0,2$ M

2 : $C = 0,5$ M

3 : $C = 2$ M

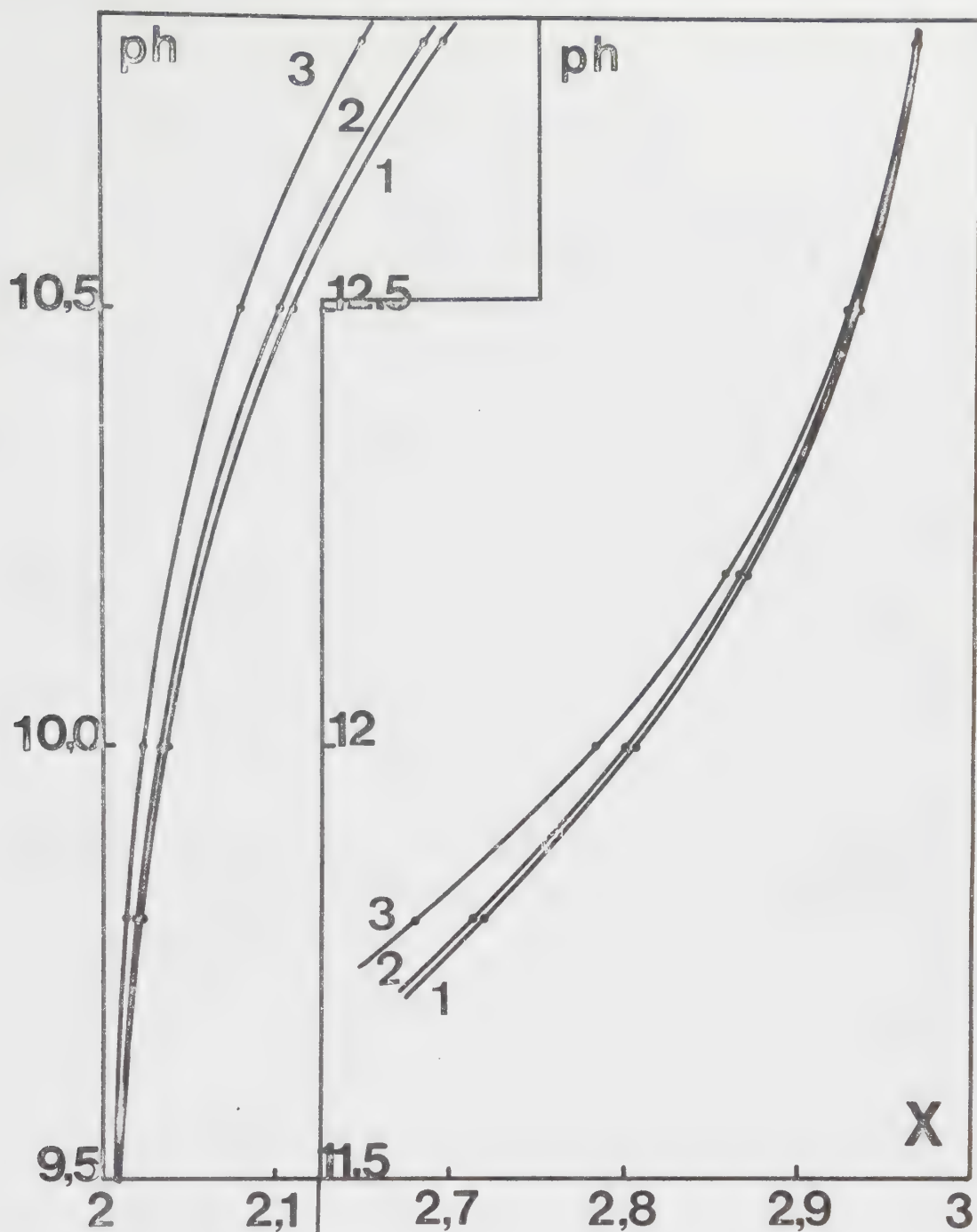


Fig. 44 - Réseau de neutralisation $\text{ph} = f(X)_C$, en milieu KCl 3 M, à 5°C, pour X (taux de neutralisation efficace) compris entre 2 et 3 :

1 : $C = 0.2 \text{ M}$

2 : $C = 0.5 \text{ M}$

3 : $C = 2 \text{ M}$

III, 2.6.3. Particularités des courbes $\frac{nC}{C} = f(x)_C$.

Parmi les espèces envisagées, certaines se retrouvent de part et d'autre de la première et de la deuxième équivalence de l'acide orthophosphorique. Les espèces C_{11} et C_{22} sont présentes avant et après le taux $x = 1$ et les espèces C_{12} et C_{24} avant et après le taux $x = 2$.

Puisque nous avons divisé notre étude en trois parties ($0 < x < 1$, $1 < x < 2$; $2 < x < 3$), les valeurs de C_{11} et C_{22} respectivement trouvées pour $x = 1$ et celle de C_{12} et C_{24} trouvées pour $x = 2$ doivent être identiques, quelle que soit la zone de taux à partir desquelles elles ont été calculées. Les valeurs du tableau 25, obtenues à 5 °C pour $C = 1$ M, sont cependant quelque peu différentes.

TABLEAU 25

Valeurs des concentrations relatives C_{11}/C , $2C_{22}/C$, C_{12}/C , $2C_{24}/C$ à 5°C, pour $C = 1$ M, calculées aux bornes $x = 1$ et $x = 2$ des domaines $0 \leq x \leq 1$; $1 \leq x \leq 2$; $2 \leq x \leq 3$.

	$x = 1$ ($0 \leq x < 1$) $x = 2$ ($1 \leq x \leq 2$)	$x = 1$ ($1 \leq x \leq 2$) $x = 2$ ($2 \leq x \leq 3$)	Δ
C_{11}/C	0,650	0,676	0,026
$2C_{22}/C$	0,350	0,336	0,014
C_{12}/C	0,972	0,750	0,222
$2C_{24}/C$	0,0	0,125	0,125

Les différences importantes pour les valeurs de C_{12}/C et $2C_{24}/C$ montrent qu'il est nécessaire de tenir compte de C_{24} pour les valeurs de x comprises entre 1 et 2. La nouvelle valeur de C_{12} dans cette zone de taux devrait être diminuée de $2C_{24}$.

Dans le cas particulier présent, $C_{12}/C (= 0,972 - 0,250 = 0,722)$ a une valeur en meilleur accord avec C_{12}/C obtenu pour x compris entre 2 et 3.

Les différences minimales des deux valeurs de C_{11}/C et de $2C_{22}/C$ prouvent le bon accord des constantes respectivement envisagées dans les deux domaines de taux différent. Ces différences entre les valeurs de C_{11} , C_{22} , C_{12} , C_{24} , dues essentiellement aux calculs effectués dans deux zones différentes, pourraient être supprimées si le calcul était effectué sur les équations globales de conservation des masses et des charges pour les valeurs du taux de neutralisation compris entre 0 et 3.

Ces relations seraient:

$$C = C_{10} + C_{11} + 2C_{20} + 2C_{21} + 2C_{22} + C_{12} + 2C_{23} + 2C_{24} + C_{13}$$

et

$$Cx + h - oh = CX = C_{11} + C_{21} + 2C_{22} + 2C_{12} + 3C_{23} + 4C_{24} + 3C_{13},$$

soit en utilisant nos notations:

$$C = C_{10} (1 + k_{11} h^{-1} + k_{11} k_{12} h^{-2} + k_{11} k_{12} k_{13} h^{-3}) + 2C_{10}^2 (kc_{20} k_{21} h^{-1} + kc_{20} k_{21} k_{22} h^{-2} + kc_{20} k_{21} k_{22} k_{23} h^{-3} + kc_{20} k_{21} k_{22} k_{23} k_{24} h^{-4}),$$

et

$$CX = C_{10} (k_{11} h^{-1} + 2k_{11} k_{12} h^{-2} + 3k_{11} k_{12} k_{13} h^{-3}) + C_{10}^2 (kc_{20} k_{21} h^{-1} + 2kc_{20} k_{21} k_{22} h^{-2} + 3kc_{20} k_{21} k_{22} k_{23} h^{-3} + 4kc_{20} k_{21} k_{22} k_{23} k_{24} h^{-4}).$$

La détermination simultanée des 8 paramètres de ces équations, même en utilisant des moyens de calcul puissants [115] , est très délicate.

En effet, ces paramètres ne sont pas indépendants. Six d'entre eux n'interviennent que sous forme de produits. Par exemple, k_{24} est inclus dans un produit de 5 facteurs: $k_{20} k_{21} k_{22} k_{23} k_{24}$.

Dans ces conditions, il est préférable d'opérer par tranches en utilisant successivement les paramètres C_{10} , C_{11} et C_{12} . C'est ce que nous avons fait.

III, 3. INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE SUR LES EQUILIBRES
D'ASSOCIATION ET DE DISSOCIATION DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE,
à 25 °C.

L'étude des réseaux $ph = f(x)_C$ obtenus dans les milieux aqueux de concentration variable en KCl, nous ont permis de déterminer, en opérant comme précédemment, les valeurs des constantes $k_{11}, k_{12}, k_{13}, k_{20}, k_{21}, k_{22}, k_{23}, k_{24}, k_{25}$.

Les courbes $ph = f(x)_C$ retenues pour effectuer les calculs sont celles de faibles concentrations. Compte tenu de la concentration en sel de fond qui passe de 3 M à 0,5 M, ceci permet de limiter, autant que faire se peut, les variations de force ionique dans chacun des cas envisagés. Cependant, puisque la dilution et la diminution de la force ionique entraînent une association moindre, certaines constantes relatives aux espèces dimères sont mal définies, surtout pour la zone de taux de neutralisation compris entre 0 et 1.

Les valeurs des constantes, en fonction de la concentration en KCl, à 25 °C, sont consignées dans le tableau récapitulatif 26.

TABLEAU 26

Tableau récapitulatif des valeurs des constantes d'équilibre dans les milieux eau-chlorure de potassium : 0 M; 0,5 M; 1 M; 2 M; 3 M, à 25 °C.

Equilibre	Cte	⁰⁽¹⁾ (eau)	0,5 M	1 M	2 M	3 M(2)
$C_{10} \rightleftharpoons C_{11} + h$	$k_{11}(10^{-2})$	0,71	$1,15^{+0,13}$	$1,10^{+0,12}$	$1,07^{+0,12}$	$1,05^{+0,14}$
$2C_{10} \rightleftharpoons C_{20}$	kc_{20}	0,08	0,15	0,20	$0,30^{+0,20}$	$0,41^{+0,28}$
$C_{20} \rightleftharpoons C_{21} + h$	$k_{21}(10^{-2})$	1,00	$2,67^{+0,63}$	$2,59^{+0,25}$	$2,48^{+0,43}$	$2,42^{+0,19}$
$C_{21} \rightleftharpoons C_{22} + h$	$k_{22}(10^{-3})$	0,50	$5,05^{+1,21}$	$3,90^{+0,94}$	$3,12^{+0,84}$	$2,76^{+0,75}$
$C_{11} \rightleftharpoons C_{12} + h$	$k_{12}(10^{-7})$	0,64	$2,07^{+0,02}$	$2,04^{+0,02}$	$1,81^{+0,01}$	$1,70^{+0,02}$
$2C_{11} \rightleftharpoons C_{22}$	kc_{22}	0,18	$0,195^{+0,03}$	$2,246^{+0,03}$	$0,344^{+0,03}$	$0,42^{+0,03}$
$C_{22} \rightleftharpoons C_{23} + h$	$kc_{23}(10^{-7})$	8,6	$26,5^{+1,12}$	$20,2^{+0,76}$	$13,4^{+0,42}$	$10,49^{+0,39}$
$C_{23} \rightleftharpoons C_{24} + h$	$k_{24}(10^{-9})$	1,02	$4,02^{+0,82}$	$4,10^{+0,83}$	$4,10^{+0,79}$	$4,75^{+1,5}$
$C_{12} \rightleftharpoons C_{13} + h$	$k_{13}(10^{-12})$	0,48	$1,66^{+0,02}$	$2,51^{+0,03}$	$3,70^{+0,04}$	$5,26^{+0,6}$
$2C_{12} \rightleftharpoons C_{24}$	kc_{24}	0,025	$0,035^{+0,011}$	$0,044^{+0,012}$	$0,074^{+0,012}$	$0,17^{+0,02}$

(1) Valeurs obtenues pour une solution H_3PO_4 0,05 M dans l'eau.

(2) Valeurs prises dans le tableau 24.

III, 3.1. Influence de la force ionique sur les équilibres d'isopolyassociation.

Les équilibres d'isopolyassociation sont favorisés par l'augmentation de la concentration en KCl.

Les figures 45 ($0 \leq x \leq 1$); 46 ($1 \leq x \leq 2$), 47 ($2 \leq x \leq 3$) montrent les variations des constantes d'équilibres en fonction de la concentration en chlorure de potassium.

III, 3.2. Influence de la force ionique sur les équilibres de dissociation protonique

L'influence du sel neutre dissous dans l'eau sur les équilibres de dissociation peut être due à divers facteurs. Ces variations dépendent de la nature du sel utilisé, en particulier du cation, et de sa concentration.

Dans le cas général, la constante apparente de l'équilibre de dissociation $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$ peut s'écrire:

$$k_a = K_a \frac{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{AH}}$$

(K_a : constante thermodynamique, γ : coefficient d'activité).

Les coefficients d'activité des espèces en solution sont pris par convention égaux à 1 à force ionique nulle (eau pure).

La constante apparente de l'équilibre de dissociation s'exprime par:

$$pka = pka^\circ + \log \gamma_{A^-} + \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{HA} \quad (1)$$

(k_a° est la constante apparente de dissociation à force ionique nulle, prise comme référence).

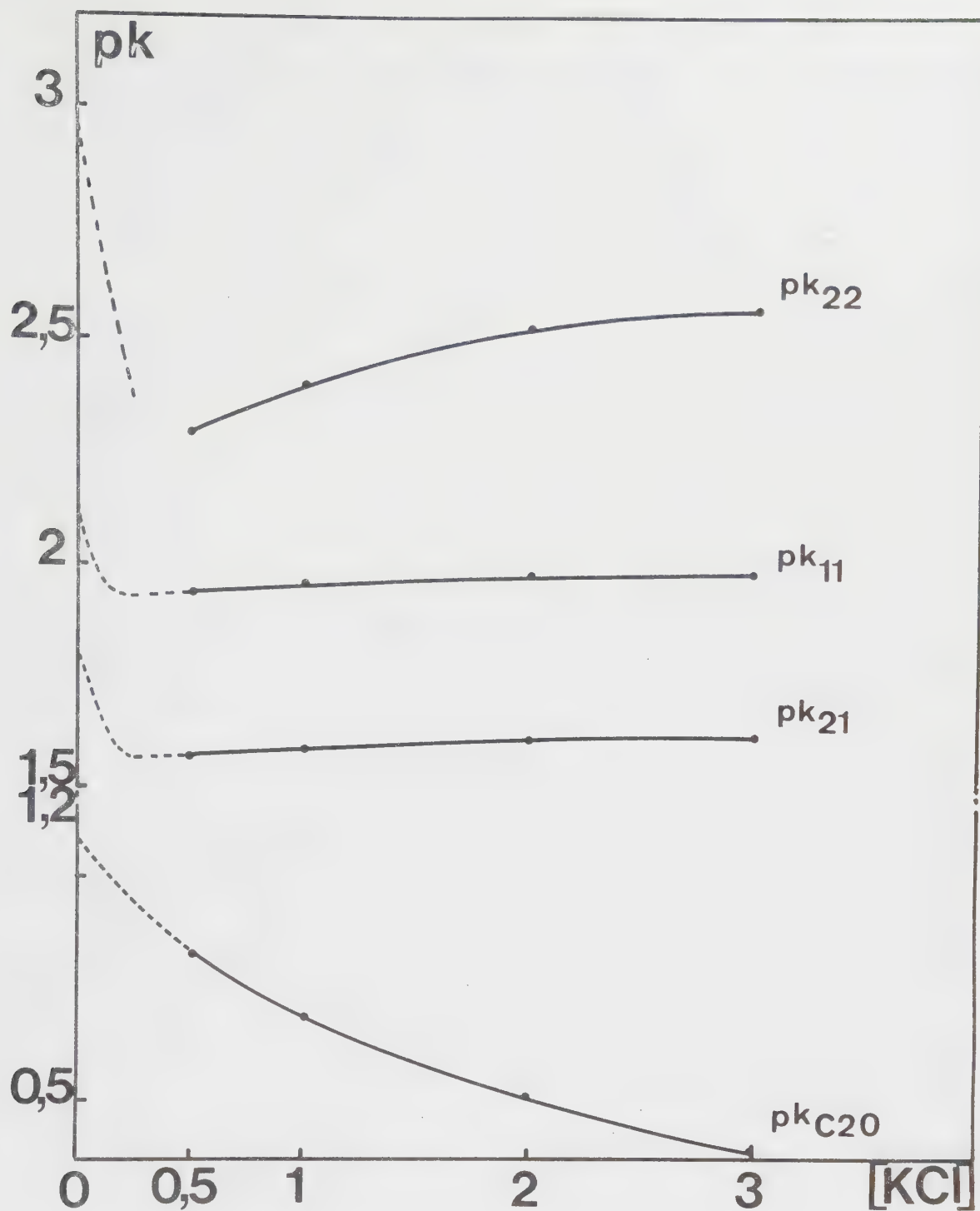


Fig. 45 - Variation des constantes d'équilibre en fonction de la concentration en chlorure de potassium, à $25^\circ C$:

$p_{k_{22}}$
 $p_{k_{11}}$

$p_{k_{21}}$
 $p_{k_{C20}}$

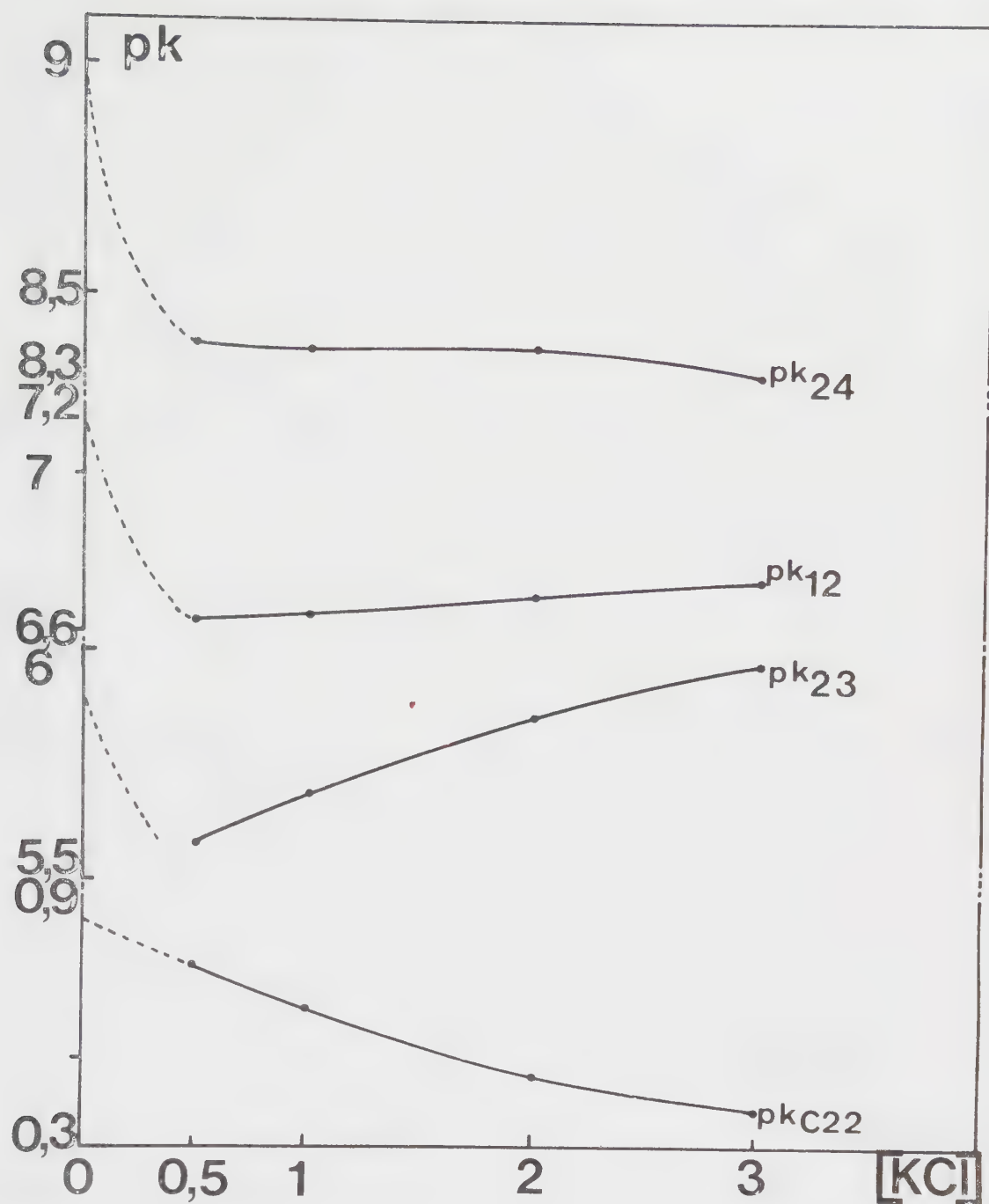


Fig. 46 - Variation des constantes d'équilibre, en fonction de la concentration en chlorure de potassium, à $25^\circ C$:

pk_{24}

pk_{23}

pk_{12}

pk_{C22}

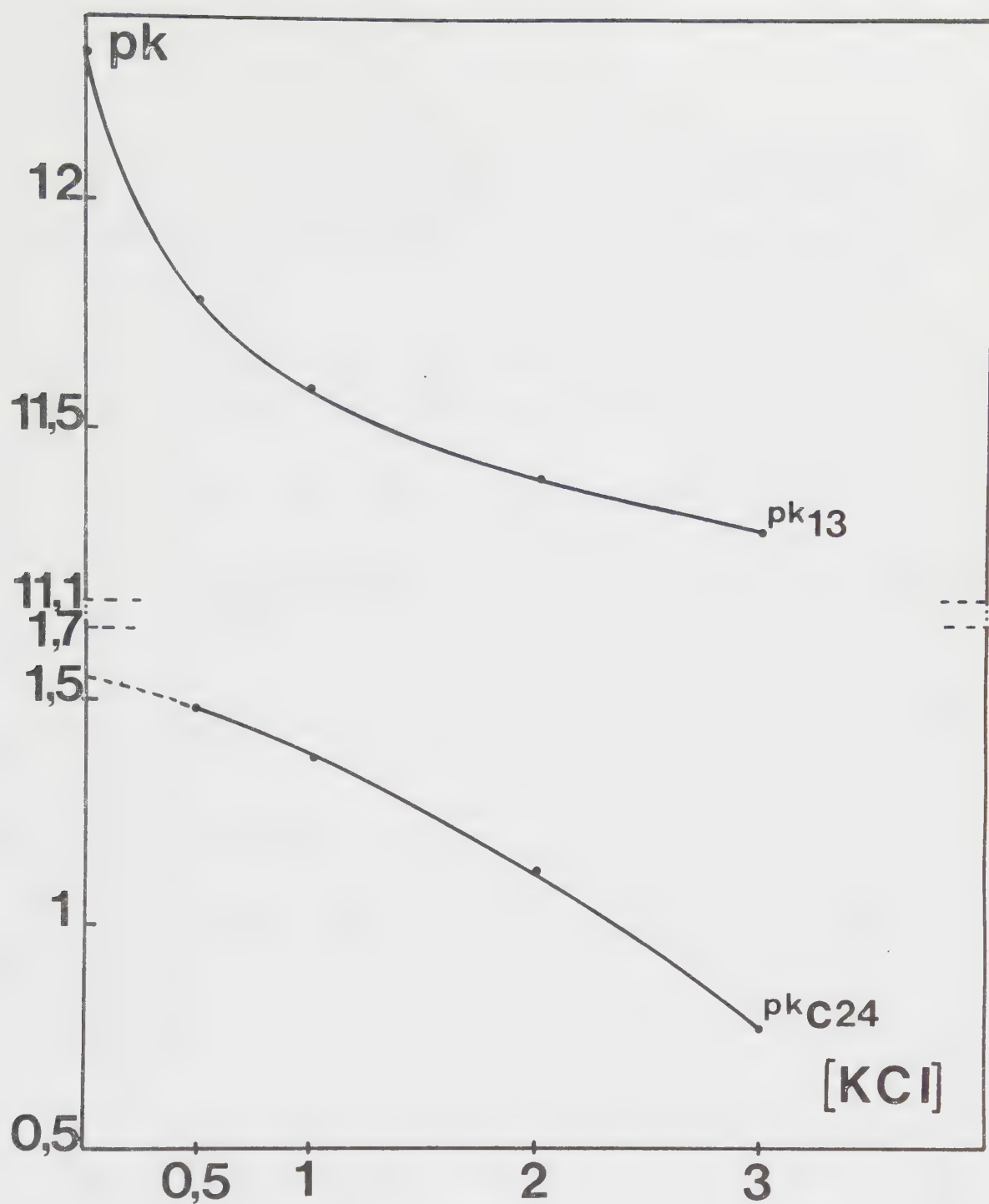


Fig. 47 - Variation des constantes d'équilibre en fonction de la concentration en chlorure de potassium, à 25°C :

pk_{13}

pk_{C24}

Les coefficients d'activité des espèces dissoutes dépendent des propriétés physiques de la solution: constante diélectrique, force ionique, interactions entre le soluté et les ions du sel neutre dissous et de l'activité de l'eau.

Les coefficients d'activité des molécules sont exprimés en fonction de la concentration C du sel neutre par la relation

$$\log \gamma = k_s C \quad (k_s : \text{constante qui dépend du sel } MX)$$

Les coefficients d'activité des ions sont exprimés à l'aide d'une équation du type:

$$\log (\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{X^-}) = \frac{-\sqrt{C}}{1+A\sqrt{C}} + k_e C + f(a_{H_2O}) \quad (2)$$

- A : constante caractéristique de la paire d'ions M^+ et X^- ,
- k_e : constante fonction de la constante diélectrique de la solution,
- $f(a_{H_2O})$: fonction de l'activité de l'eau dans les solutions étudiées.

Si l'on admet que les ions A^- et H^+ sont solvatés uniquement par l'eau et qu'il n'existe aucune interaction entre A^- et M^+ et, entre H^+ et X^- en dehors des interactions du type électrostatique, on peut écrire la relation (1) sous la forme:

$$pka = pka^\circ - k_s C - \frac{\sqrt{C}}{1+A_1\sqrt{C}} - \frac{\sqrt{C}}{1+A_2\sqrt{C}} + \frac{\sqrt{C}}{1+A_3\sqrt{C}} + (k_{e1} + k_{e2} + k_{e3}) + f(a_{H_2O}) \quad (3)$$

Conformément à la théorie de HUCKEL [125] , et compte tenu des valeurs des termes A_1 , A_2 et A_3 , la formule précédente (3) se simplifie pour donner:

$$pka = pka^\circ - \frac{\sqrt{C}}{1 + A\sqrt{C}} + keC - k_s C + f(a_{H_2O}) \quad (4)$$

Des travaux récents sur ce sujet [127, 128, 129] prouvent que:

1°- Lorsque la concentration C en sel de fond commence à augmenter, le terme $\frac{\sqrt{C}}{1 + A\sqrt{C}}$ est d'abord le plus important: le pka diminue.

2°- Lorsque la concentration C dépasse un certain seuil, les diminutions de l'activité de l'eau et de la constante diélectrique rendent prépondérant la somme des termes $keC + f(a_{H_2O})$, alors que le terme $\frac{\sqrt{C}}{1 + A\sqrt{C}}$ devient pratiquement constant: le pka augmente.

Les constantes de dissociation k_{11} , k_{21} , k_{22} , k_{12} et k_{23} suivent approximativement cette loi (cf. fig. 45, 46, 47).

Les constantes k_{23} et k_{13} font exception, surtout k_{13} dont l'augmentation, en fonction de la concentration en sel est très importante. Cette forte variation a été également observée dans le cas d'autres polyacides[129] . Il est à remarquer que les deux constantes k_{23} et k_{13} font intervenir des anions fortement chargés (C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{24}).

Des interactions, autres que celles admises précédemment, (les ions les plus chargés, en particulier C_{13} et C_{24} pourraient être plus fortement et préférentiellement solvatés) favoriseraient les équilibres de dissociation. L'examen de la courbe $pk_{24} = f([KCl])$ semble indiquer une zone de transition de l'effet de l'accroissement de KCl . En effet, pour C , en KCl , compris entre 1 M et 2 M, le pk_{24} reste pratiquement constant puis ne décroît que très lentement (fig. 46) pour C supérieur à 2 M. Alors que pk_{13} , contrairement aux pk_{11} , pk_{21} , pk_{22} , pk_{12} et pk_{23} , décroît fortement pour C compris entre 0,5 M et 3 M (fig. 47).

III, 3.3. CONCLUSION.

L'accroissement de la concentration en KCl dans les milieux eau- KCl favorise les réactions d'isopolyassociations. Les équilibres de dissociation, à deux exceptions près (k_{13} et k_{24}), semblent tout d'abord fortement favorisés par l'accroissement de force ionique du milieu ($0 \leq [KCl] \leq 0,5$ M), puis lentement défavorisés, au fur et à mesure que la concentration en sel neutre augmente ($0,5$ M $\leq [KCl] \leq 3$ M).

Pour les équilibres de dissociation faisant intervenir des anions fortement chargés (C_{13} , C_{24}), le maximum observé précédemment disparaît, et l'augmentation de la concentration en sel neutre agit positivement sur la valeur de l'équilibre de dissociation.

III. 4. DETERMINATION DES CONSTANTES D'ISOPOLYASSOCIATION ET DE DISSOCIATION DE L' ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE EN SOLUTION AQUEUSE, SANS SEL DE FOND, à 25 °C.

Les constantes d'association et de dissociation envisagées dans les cas précédents ont été déterminées à partir des courbes $ph = f(x)_C$ pour $C = 2 \text{ M}$ et $C = 0,05 \text{ M}$, dans l'eau pure. Les valeurs moyennes des constantes sont consignées dans le tableau 27:

TABLEAU 27

Valeurs des constantes apparentes d'équilibres, en milieu aqueux, sans sels de fond, pour $C = 2 \text{ M}$ et $0,05 \text{ M}$, à 25 °C.

C	k_{11} (10^{-3})	k_{c20}	k_{21} (10^{-2})	k_{22} (10^{-3})	k_{12} (10^{-7})	k_{c22}	k_{c23} (10^{-7})	k_{24} (10^{-9})	k_{13} (10^{-12})	k_{c24}
2 M	10,52	0,36	2,36	3,03	1,21	0,36	10,2	1,26	4,74	0,17
0,05M	7,08	0,08	1,09	0,51	0,64	0,18	8,6	1,02	0,48	0,025

Les différences importantes apparaissant entre les valeurs des constantes pour $C = 2 \text{ M}$ et $C = 0,05 \text{ M}$ sont attribuables essentiellement aux fortes variations de force ionique.

Notons que le réseau de courbes $ph = f(x)_C$ (fig. 12) qui est semblable aux réseaux $ph = f(x)_C$ (fig. 35) pour les taux compris entre 1 et 2, présente exceptionnellement un point de concours de coordonnées $x = 2,92$, $ph = 12,35$.

Ce point de concours, qui pourrait être un "point isohydrique", disparaît lorsque l'on trace le réseau $\text{ph} = f(X)_C$. Sa présence est due vraisemblablement aux fortes variations des constantes en fonction de la force ionique (k_{13} passe de $0,48 \cdot 10^{-12}$ pour $C = 0,05 \text{ M}$ à $4,74 \cdot 10^{-12}$ pour $C = 2 \text{ M}$).

Ce point de concours ne peut donc être retenu comme la preuve de l'existence d'équilibres d'association pour la zone de taux comprise entre 2 et 3.

III. 5 DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION PROTONIQUES DE L'ACIDE PYROPHOSPHORIQUE, EN MILIEU KCl 3M, à 25 °C.

La courbe $\text{ph} = f(x)$, effectuée pour une "solution diluée" d'acide pyrophosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($C = 0,01 \text{ M}$, soit $0,02 \text{ M}$ en P), nous permet d'atteindre les constantes k_{21} , k_{22} , k_{23} et k_{24} de l'acide pyrophosphorique en l'absence d'équilibre de condensation ou de condensation [114, 124]. Remarquons que, dans ce cas, nous pouvons atteindre les constantes d'une forme polymère en opérant sur la "solution la plus diluée", comme dans le cas d'un monomère.

La comparaison des valeurs des constantes k_{21} , k_{22} , k_{23} et k_{24} de l'acide pyrophosphorique avec celles de la forme dimère associée de l'acide orthophosphorique que nous avons envisagée, nous a paru intéressante.

Si les valeurs des constantes k_{21} , k_{22} , k_{23} , k_{24} sont, dans les deux cas très voisines, cela constitue un argument en faveur de l'identification de la forme dimère de l'acide orthophosphorique avec l'acide pyrophosphorique. Dans le cas contraire, il faut envisager une forme dimère associée ou condensée, différente de l'acide pyrophosphorique.

Dans le tableau 28, nous consignons les valeurs respectivement obtenues dans les deux cas: acide pyrophosphorique et acide orthophosphorique "diassocié".

TABLEAU 28

Valeurs comparées des constantes d'équilibre k_{21} , k_{22} , k_{23} , k_{24} ,
de l'acide pyrophosphorique et de l'acide di-phosphorique à 25 °C,
en milieu eau-KCl 3 M.

	k_{21}	k_{22}	k_{23}	k_{24}
$H_4P_2O_7$	$2,62^{+0,74} \cdot 10^{-1}$	$5,57^{+1,04} \cdot 10^{-2}$	$4,10^{+0,65} \cdot 10^{-6}$	$5,21^{+0,78} \cdot 10^{-8}$
$(H_3PO_4)_2^{(1)}$	$2,42^{+0,19} \cdot 10^{-2}$	$2,76^{+0,75} \cdot 10^{-3}$	$1,05^{+0,03} \cdot 10^{-6}$	$4,75^{+1,24} \cdot 10^{-9}$

(1) Valeurs prises dans le tableau 24.

Si nous comparons nos valeurs avec celles données dans la littérature pour l'acide pyrophosphorique à 25 °C, nous constatons que nos résultats sont acceptables.

TABLEAU 29

Valeurs de pk_{21} , pk_{22} , pk_{23} , pk_{24} de l'acide pyrophosphorique (littérature et nos résultats), comparées à celle de l'acide di-phosphorique (nos résultats).

Réf.	pk_{21}	pk_{22}	pk_{23}	pk_{24}	milieu
[101]			6, 57	9, 62	0, 002 M
[130]	1, 52	2, 36	6, 60	9, 25	0, 0
[131]	0, 82	1, 81	6, 13	8, 93	1 M (N Me ₄)Cl
[132]	2, 0	2, 0	6, 12	8, 95	0, 1 M
[133]	0, 88	2, 0	6, 28	9, 10	0, 05 M
[133]	0, 79	1, 72	5, 76	8, 71	1 M (N Me ₄)Br
[134]	1, 7	1, 75	5, 98	8, 74	1 M (N Me ₄)Br
[135]			5, 61	7, 68	1 M K NO ₃
H ₄ P ₂ O ₇ (1)	0, 68	1, 25	5, 39	7, 28	3 M KCl
(H ₃ PO ₄) ₂ ⁽¹⁾	1, 62	2, 56	5, 98	8, 32	3 M KCl

(1) Nos valeurs.

Les valeurs données pour l'acide pyrophosphorique [133, 135] , obtenues à une force ionique 1 M, avec des sels différents, sont en accord avec nos résultats.

Cependant, nos valeurs sont nettement différentes de celles obtenues dans les mêmes conditions pour "l'acide phosphorique di-associé".

Dans le premier cas, les constantes k_{21} , k_{22} et k_{24} sont environ dix fois plus fortes et k_{23} quatre fois plus forte.

L'acide pyrophosphorique, nettement plus fort que l'"acide di-phosphorique associé" présent dans les solutions concentrées d'acide orthophosphorique, serait bien distinct de celui-ci.

III, 6. DIAGRAMMES D'EQUILIBRE.

Les diagrammes d'équilibre ternaires établis à 5, 25, 45 et 65 °C ont permis de confirmer l'existence de sels de taux fractionnaires (0, 5; 1, 5; 1, 66; 1, 75) dans la zone de taux de neutralisation compris entre 0 et 2. Aucun sel de taux intermédiaire n'a été isolé pour les taux compris entre 2 et 3.

Pour les taux égaux ou supérieurs à 2, il existe, jusqu'à 45 °C, deux séries de sels qui ne diffèrent que par leur nombre de molécules d'eau:

à 5 °C $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O},$

à 25 °C $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et K_2HPO_4

$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O},$

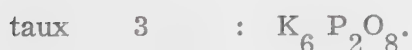
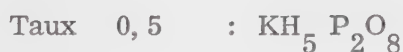
et à 45 °C $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{HPO}_4.$

Nous sommes en présence de deux équilibres, dont l'un métastable, donne les sels les moins hydratés, non congruents, qui précipitent à partir des solutions non agitées au cours de la concentration isotherme.

La figure 48, qui donne $[\text{PO}_4] = f(x)$ à 25 °C, met en évidence l'existence de ces deux équilibres. (La partie en pointillé est hypothétique).

Le nombre des sels de taux compris entre 1 et 2 obtenus, varie d'une température à l'autre (1,50 et 1,75 à 65 °C; 1,75 à 45 °C; 1,50, 1,66 et 1,75 à 25 °C). Ces sels qui ne précipitent que dans un domaine très étroit sont difficiles à obtenir. (Il arrive souvent que deux solutions identiques donnent des sels de dépôt différents en fonction de l'agitation, de la vitesse de concentration etc...) . La probabilité de leur existence est cependant grande pour toutes les températures considérées. Le sel de taux 1,66, qui n'a été isolé qu'à 25 °C pourrait être composé de deux molécules de sel de taux 1,50 ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{KH}_2\text{PO}_4$) et de deux molécules de sel de taux 2,00 (K_2HPO_4), (soit en moyenne un taux de 1,66).

Les formules des différents sels isolés, écrites globalement en les considérant issues de l'acide di-associé $(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 = \text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$, deviennent:



L'étude potentiométrique réalisée (III, 2.), a montré l'importance de l'espèce dimère pour les concentrations supérieures à 2 M. Les variations des propriétés physiques des solutions d'acide orthophosphorique en fonction de la concentration (III, 1.) laissent présumer de l'importance des phénomènes d'association pour les concentrations supérieures à 3 M. Si nous considérons la courbe $[\text{PO}_4] = f(x)$ (fig. 48), nous remarquons que tous les sels obtenus précipitent à partir de solutions dont la concentration est supérieure à 3 M.

Les conditions, pour obtenir les sels de l'acide phosphorique di-associé, seraient donc remplies, (ceci serait en accord avec les résultats obtenus en milieu sodique pour un taux de neutralisation compris entre 0 et 1 [67]. Notons également que les sels de taux 0,5 et 1,5, étudiés par spectrophotométrie infrarouge [69], donnent des spectres qui sont légèrement différents de ceux des mélanges: (sel de taux 1 - acide phosphorique) et (sel de taux 2 - sel de taux 1). Les sels de taux 0,5 et 1,5, qui seraient des entités distinctes peuvent donc être écrits $\text{KH}_5\text{P}_2\text{O}_8$ et $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$.

L'étude potentiométrique (III, 2) nous a laissé envisager la quasi disparition des espèces dimères après le taux de neutralisation $x = 2$. Cette absence d'espèces dimères expliquerait l'absence de sels de taux intermédiaire entre les sels de taux 2 et 3. Le sel de taux 3, serait alors le sel de l'acide orthophosphorique non associé: K_3PO_4 .

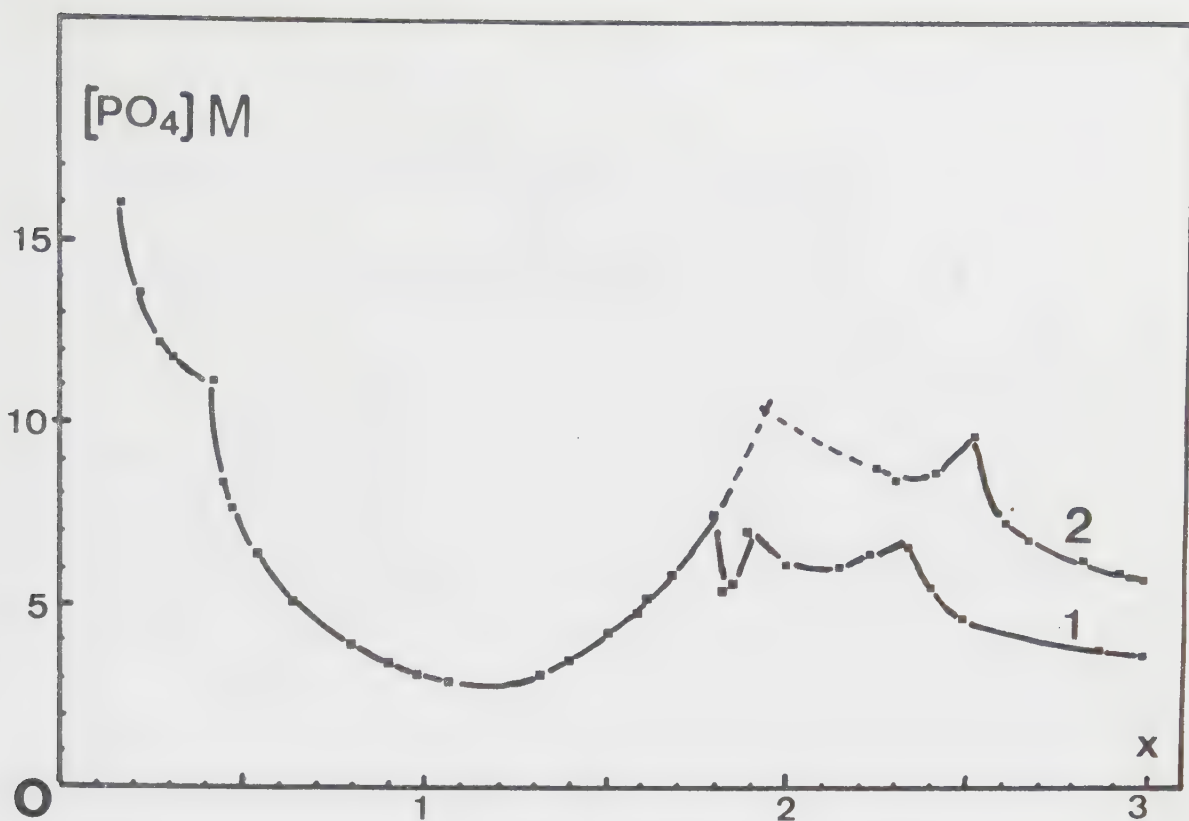


Fig. 48 - Variation de la concentration en phosphate, en fonction du taux de neutralisation, pour les solutions saturées en équilibre avec les sels isolés à 25°C.

III, 7. ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES SELS ISOLÉS.

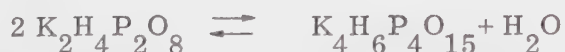
III, 7.1. Sel de taux 0,5. $\text{KH}_5\text{P}_2\text{O}_8$ (isolé à 5 °C)

La perte d'une molécule d'eau (de 104 à 145 °C) peut être attribuée au passage de la forme di-associée à la forme di-condensée ($\text{KH}_5\text{P}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons \text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$). Le sel stable $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, obtenu à ce stade, se déshydrate ensuite progressivement avec l'augmentation de la température.

III, 7.2. Sel de taux 1. $\text{K}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ (isolé à 5 °C).

La première perte d'eau (180 °C à 225 °C), correspondrait à la réaction de condensation: $\text{K}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Une courbe $\text{ph} = f(x)$ indique à ce stade la disparition presque totale de la forme ortho-phosphorique [26].

Notons que par chauffage brutal, puis stabilisation de la température [7], il se forme le composé intermédiaire $\text{K}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, qui correspondrait à la condensation de deux molécules $\text{K}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ suivant la réaction:



Dans ces conditions, le composé $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ serait plutôt la forme tétramère $\text{K}_4\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{14}$.

Le départ de la deuxième molécule d'eau (275 à 390 °C) donne le composé de formule brute KPO_3 , soit plus vraisemblablement le polymère $(\text{KPO}_3)_n$: sel de Kurrol [136, 137, 138, 139].

III, 7.3. Sel de taux 1,5 - $K_3H_3P_2O_8$ (isolé à 65 °C) .

La perte d'une demi-molécule d'eau (145 à 205 °C) peut, comme dans le cas précédent (7.2.), être envisagée comme la condensation de deux molécules suivant la réaction:



Nous retrouvons un sel de la forme tétramère $H_{10}P_4O_{15}$.

Les deux départs suivants correspondraient à la déshydratation du sel $K_6H_4P_4O_{15}$ qui pourrait se faire en donnant lieu à des condensations mettant en jeu plusieurs molécules tétramères.

III, 7.4. Sel de taux 1,66 - $(K_3H_3P_2O_8)_2 \cdot K_4H_2P_2O_8$ (isolé à 25°C avec $2H_2O$).

La déshydratation de ce sel (II,6.2.4.) se fait par portions d'une molécule d'eau en quatre départs successifs. La déshydratation observée peut être expliquée par l'existence aux stades intermédiaires de composés de type tétramère, dérivés de l'acide $H_{10}P_4O_{15}$.

Les deux premières phases de la déshydratation pourraient être:



Nous avons choisi cet ordre car $K_3H_3P_2O_8$ perd une demi-molécule d'eau entre 145 et 205 °C, alors que $K_4H_2P_2O_8$, ne perd une demi-molécule d'eau qu'entre 210 et 265 °C (Cf. III, 7.6.).

III, 7.5. Sel de taux 1,75 - $K_3H_3P_2O_8 \cdot K_4H_2P_2O_8$ (isolé à 25 °C avec H_2O).

Pour le sel de taux 1,75, on peut également envisager la formation de composés intermédiaires dérivés de $H_{10}P_4O_{15}$. Au premier départ d'une demi-molécule d'eau (155 °C à 180 °C), nous aurions la réaction:



Puis, par le départ d'une nouvelle demi-molécule d'eau, le produit de la thermolyse serait: $K_7H_3P_4O_{15}$.

Cette déshydratation pourrait s'effectuer au niveau du sel de départ suivant la réaction:



Après ce stade, les réactions de déshydratation-condensation se poursuivent pour aboutir au composé final de formule brute $K_{14}P_8O_{27}$.

III, 7.6. Sel de taux 2 - $K_4H_2P_2O_8$ (isolé à 25 °C).

Le sel de taux 2 perd une demi-molécule d'eau de 210 °C à 265 °C, pour donner le composé intermédiaire de condensation $K_8H_2P_4O_{15}$.

La réaction de thermolyse, par perte d'une dernière molécule d'eau, conduirait au tétramère $K_8P_4O_{14}$ qui n'est autre que le pyrophosphate.

III, 7.7. Sel de taux 3 - $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$.

Le sel de taux 3, $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$, ne peut plus donner des réactions de condensation par perte d'eau.

Notons cependant que le départ des trois molécules d'eau de cristallisation ne s'effectue que pour une température supérieure à 100 °C .

Départ d'une molécule et demie d'eau de 128 °C à 172 °C, d'une molécule et demie d'eau de 180 °C à 228 °C.

Ceci se produit également pour les deux dernières molécules d'eau de cristallisation du sel de taux 2 à 3 molécules d'eau $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, dont le départ s'effectue de 128 °C à 175 °C. Le nombre de molécules d'eau ainsi fixées est égal aux nombres d'atomes de potassium:

2 pour K_2HPO_4 , 3 pour K_3PO_4 .

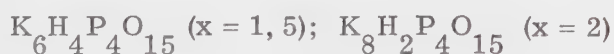
Ces molécules d'eau, fortement fixées au cation, feraient partie du réseau cristallin, ce qui expliquerait leur départ à une température nettement supérieure à 100 °C.

III, 7.8. CONCLUSION.

Si nous supposons que les sels isolés sont des sels de l'acide diphosphorique $H_6P_2O_8$, la première étape de la condensation devrait donner un sel de l'acide $H_{10}P_4O_{15}$ de même taux de neutralisation.

Cette interprétation permet de rendre compte des pertes d'un quart de molécule d'eau par groupement PO_4 observées dans les cas particuliers des sels K_2HPO_4 , $K_3H_6(PO_4)_2$ et $KH_2PO_4 \cdot (K_2HPO_4)_3 \cdot 2H_2O$, dont les produits intermédiaires peuvent être considérés comme les sels de l'acide $H_{10}P_4O_{15}$.

La série des sels de cet acide dont le taux de neutralisation x est un multiple de 0,5: $K_2H_8P_4O_{15}$ ($x = 0,5$); $K_4H_6P_4O_{15}$ ($x = 1,0$);



ont été isolés et caractérisés au cours d'une récente étude [69].

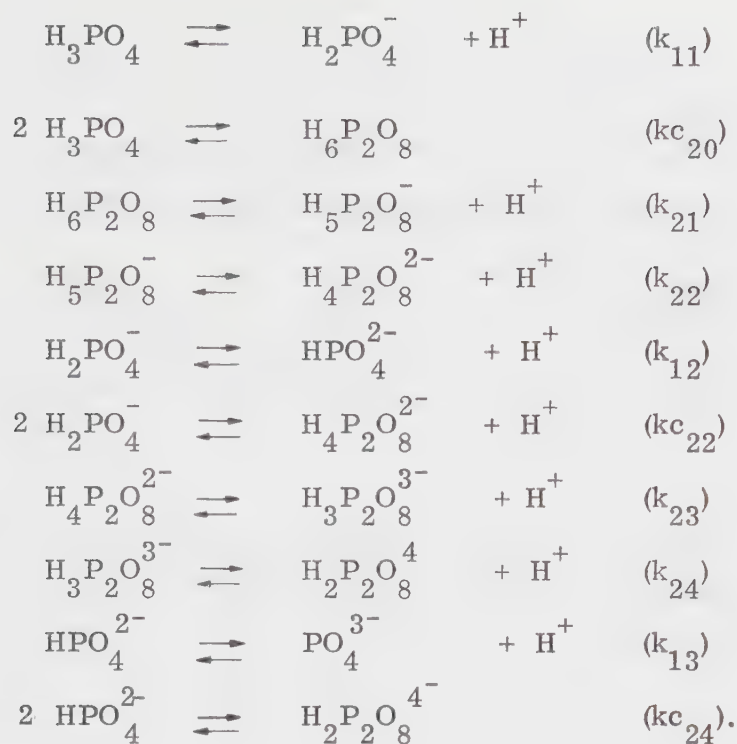
L'existence des sels dont le taux est un multiple de 0,25 semble également très probable puisque, sur le graphe de thermolyse du sel de taux 1,75, un palier correspond au sel $K_7H_3P_4O_{15}$.

CONCLUSION

Les mesures, à 25 °C, des variations du pH , de la conductivité, de la viscosité et de la densité des solutions d'acide orthophosphorique de concentration variable, nous permettent d'envisager l'existence des formes polyassociées pour les concentrations supérieures à 3 M.

En effet, toutes les courbes des variations de ces propriétés physiques en fonction de la concentration présentent une rupture pour une valeur de la concentration voisine de 3 M.

L'étude potentiométrique des réseaux $pH = f(x)_{C^0}$, effectuée à des températures et des forces ioniques variables, pour des concentrations comprises entre 0,05 M et 2 M, a mis en évidence l'existence des équilibres d'association et de dissociation suivants:



Les valeurs des constantes des équilibres précédents à différentes températures (5, 25, 45, 65 °C) et les variations correspondantes d'enthalpie sont consignées dans le tableau 24.

L'influence de la concentration en KCl sur les valeurs des constantes, à 25 °C, est notée dans le tableau 26.

Remarquons que les différences entre les constantes de dissociation k_{21} , k_{22} , k_{23} et k_{24} de l'acide "di-phosphorique associé" et celles de l'acide pyrophosphorique (Tableau 28) permettent de considérer deux formes dimères distinctes: la première, $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$ serait la forme dimère associée; la seconde, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ serait la forme dimère condensée.

L'évolution des concentrations relatives des espèces

(fig. 34a et 37a) permet de conclure que pour des concentrations voisines de 1 M et pour des taux compris entre 0 et 2, à 5 °C, les espèces di-associées sont déjà en proportion pratiquement équivalente à celle des espèces monomères.

L'augmentation de la concentration favorisant l'équilibre d'association, la prépondérance des espèces associées est certaine pour les concentrations supérieures à 3 M.

Puisque les phosphates de taux variables, isolés à 25 °C, sont précipités à partir de solutions dont les concentrations sont supérieures à 3 M, nous pourrions considérer ces sels, non plus comme des orthophosphates, mais plutôt comme les phosphates de l'acide $H_6P_2O_8$:

$KH_5P_2O_8$	taux 0,5
$K_2H_4P_2O_8$	taux 1,0
$K_3H_3P_2O_8$	taux 1,5
$(K_3H_3P_2O_8)_2K_4H_2P_2O_8$	taux 1,66
$K_3H_3P_2O_8 \cdot K_4H_2P_2O_8$	taux 1,75
$K_4H_2P_2O_8$	taux 2.

Les équilibres d'association sont pratiquement inexistants pour les taux de neutralisation x supérieurs à 2 (Cf.III,2.5.) le sel de taux 3. (K_3PO_4) serait donc le seul sel de l'acide monomère H_3PO_4 .

Les sels ($0 < x < 2$), sous l'effet de l'élévation de la température, se condenseraient, dans un premier temps, par perte d'une demi-molécule d'eau, pour donner les sels de taux identique de l'acide tétrapolyphosphorique $H_{10}P_4O_{15}$. Cet acide peut être considéré comme résultant de l'addition d'une molécule d'acide di-associé $H_6P_2O_8$ et d'une molécule d'acide di-condensé $H_4P_2O_7$. Il constituerait une étape intermédiaire entre la forme purement associée et la forme purement condensée. Son existence implique celle de la série des phosphates du type $Me_n H_{10-n} P_4 O_{15}$ (avec n compris entre 0 et 10) dont certains sont mis en évidence par thermogravimétrie.

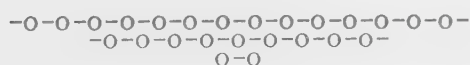
L'ensemble des résultats obtenus en solution et l'étude des courbes donnant l'évolution des concentrations relatives des espèces, en fonction du taux de neutralisation et de la concentration, nous autorisent à conclure que l'acide orthophosphorique monomère n'est atteint que pour des concentrations de l'ordre de 0,01M lorsque le taux de neutralisation est inférieur à 2.

Lorsque les concentrations sont comprises entre 0,05 M et 3 M et les valeurs du taux de neutralisation comprises entre 0 et 2, l'influence des espèces dimères peut devenir importante et parfois prépondérante (fig. 49).

Par contre, pour ces concentrations, lorsque la valeur du taux de neutralisation atteint 2 et tend vers 3, les espèces dimères se dissocient suivant la réaction:



ce qui entraîne la disparition quasi totale des espèces dimères.



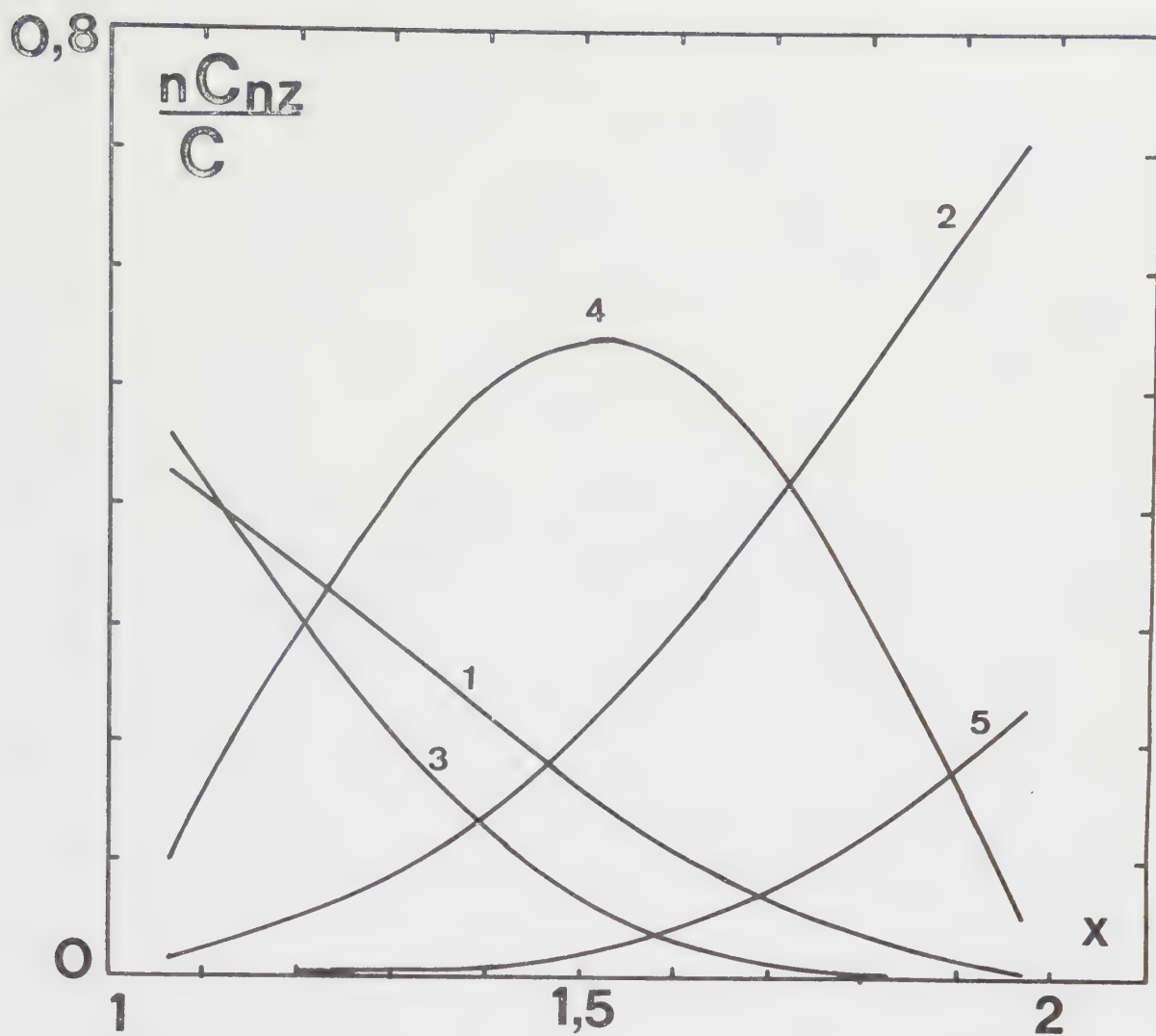


Fig. 49 - Variation des concentrations relatives des espèces pour $C = 3$ M calculées avec les constantes k_{12} , k_{22}^c , k_{23} , k_{24} , obtenues à 25°C.

1 : C_{11}

2 : C_{12}

3 : C_{22}

4 : C_{23}

5 : C_{24}

A N N E X E : M E T H O D E D E C A L C U L .

Au cours de l'étude potentiométrique, nous avons essayé de rendre compte des réseaux expérimentaux $ph = f(x)_C$. Les équations classiques de conservation des masses (1) et des charges (2) constituent la base du modèle mathématique.

$$C = \sum_n \sum_z n C_{nz} \quad (1)$$

$$C_x + h - oh = \sum_n \sum_z z C_{nz} \quad (2) \text{ avec } n \geq 1 \text{ et } z \geq 0.$$

Les différentes formes (C_{nz}) ioniques et moléculaires susceptibles de coexister, les équilibres les liant et leurs valeurs approximatives sont déterminés, dans une première étape, en utilisant diverses méthodes d'approche. Lorsque le "modèle théorique" - espèces et valeurs approximatives des constantes - est arrêté, il est indispensable, dans une deuxième étape, de vérifier son bon accord avec les résultats expérimentaux.

Pour améliorer cet accord, les valeurs des diverses constantes sont progressivement ajustées de manière que l'écart entre le modèle "théorique calculé" et les résultats expérimentaux, soit inférieur ou égal à l'incertitude évaluée et acceptée sur les valeurs expérimentales.

1°- ALGORITHME.

Par la méthode des "moindres carrés", il s'agit de déterminer les valeurs des constantes qui minimisent la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées [140, 141, 142, 143] . Personnellement, nous avons utilisé l'algorithme mis au point par R. ROMANETTI [144]. Cet algorithme, compte tenu des caractéristiques du modèle mathématique envisagé, utilise successivement et sélectivement plusieurs méthodes de convergence (GAUSS-NEWTON, MARQUARDT, NELDER et MEAD, méthode du gradient [145, 146, 147, 148, 149] .

De plus, un nombre d'informations sur les facteurs de corrélation entre les paramètres, sur les intervalles de confiance de valeurs finales et sur la distribution statistique des signes des écarts sont très utiles pour analyser critiquement les résultats.

2°- MODELE MATHEMATIQUE.

Pour des raisons de commodité, les calculs sont effectués sur les réseaux $x = f(\text{ph})_C$. La variable dépendante est x et les variables indépendantes sont ph et C . Soit r le nombre de points expérimentaux.

Nous désignerons par:

x_1 ($1 = 1, \dots, r$): les valeurs expérimentales du taux de neutralisation:
variable dépendante.

ph_1 et C_1 ($1 = 1, \dots, r$): les valeurs expérimentales du ph et de la concentration analytique: variables indépendantes.

$\hat{x}_1$ ($1 = 1, \dots, r$): les valeurs de la variable dépendante calculées à partir de ph_1 , C_1 et des constantes d'équilibres k_{nz} et $k_{c_{nz}}$ dont nous connaissons la valeur approchée et que nous voulons déterminer avec plus de précision.

ϵ_1 ($1 = 1, \dots, r$): l'erreur aléatoire indépendante sur x_1 .

Nous supposons que x_1 expérimental obéit au modèle suivant:

$$x_1 = f(ph_1, C_1, k_{nz}, k_{c_{nz}}) + \epsilon_1.$$

La valeur calculée de x ($\hat{x}$) s'écrira:

$$\hat{x}_1 = f(ph_1, C_1, k_{nz}, k_{c_{nz}}).$$

Nous pouvons écrire $x_1 = \hat{x}_1 + \epsilon_1$

3°- LINEARISATION.

La linéarisation s'effectue par rapport aux paramètres k_{nz} , $k_{c_{nz}}$ à l'aide d'un développement limité au premier ordre, soit:

$$x_1 = f_1(K) + \sum_{q=1}^p \left[\left(\frac{\partial f}{\partial K_q} \right)_1 \Delta K_q \right] + \epsilon_1$$

ou $K = \begin{bmatrix} k_{nz} & k_{c_{nz}} \end{bmatrix}$ est le vecteur des p paramètres à définir.

4°- REGRESSION.

Ce mode d'écriture conduit à un cas de régression linéaire. Si les erreurs sont indépendantes, cette méthode permet de déterminer les valeurs des coefficients K_q qui minimisent la somme des carrés pondérés:

$$SOM = \sum_{i=1}^r \left\{ (x_i - f_i(K) - \sum_{q=1}^p \frac{\partial f}{\partial K_q} \Delta K_q) / \sigma_i^2 \right\}^2$$

σ_i étant l'écart type en chaque point, qui peut être assimilé à l'erreur expérimentale moyenne.

Le système $\frac{\partial SOM}{\partial K_q} = 0$ ($q = 1, \dots, p$) est un système d'équations linéaires qui fournit les ΔK_q [115]. Si la "solution de départ" est trop éloignée de la solution optimum, la méthode de NEWTON peut entraîner une divergence. Pour éviter cet inconvénient, nous avons choisi une méthode de convergence intermédiaire entre celle de NEWTON et celle du gradient. De plus, pour empêcher la divergence ou accélérer la convergence, un facteur est appliqué à ΔK , qui modifie, d'une itération à la suivante, le ΔK à appliquer pour converger.

5°- PONDERATION.

Normalement, les erreurs expérimentales sont supposées à peu près constantes (par exemple: ph défini à $\pm 0,01$ et x défini à $\pm 0,005$).

Or, au voisinage des points d'inflexion ($x = 1$ et $x = 2$), les variations de ph sont très importantes en fonction des variations de x . Dans ces conditions un écart minime sur les valeurs de x se traduit par un écart important sur les valeurs de ph .

S'il est possible de trouver une loi de variation des erreurs, il convient alors d'appliquer une pondération qui suit la loi inverse [117].

Dans le cas où les erreurs ne suivent pas une loi, il serait nécessaire d'effectuer une pondération point par point, en estimant les erreurs commises sur ϕ et x , compte tenu des incertitudes introduites par l'ensemble des mesures (pesées, dilutions, dosages...) [116].

Notons cependant, que dans notre cas, (réseaux $\phi = f(x)_C$, pour $x = 1$ et $x = 2$) les essais de pondération se sont révélés infructueux, ce qui nous a conduits à supprimer les points expérimentaux susceptibles de fausser la statistique des résultats.

6°- RESULTATS.

L'écart type s permet de vérifier le bon accord entre les "résultats expérimentaux" et le "modèle théorique" dont les paramètres sont finalement retenus.

Mais l'écart type, bien que constituant une information utile, n'est pas celle que nous estimons prépondérante. D'autres critères doivent être conjointement retenus:

- L'intervalle de confiance des paramètres.

Les valeurs des paramètres ne sont pas données sous forme de résultats ponctuels. Leur valeur est donnée avec un intervalle de confiance dont l'amplitude comparée à la valeur même du paramètre, caractérise la "signification" de celui-ci.

Il peut se faire que l'intervalle de confiance soit très important (cas de kc_{20} pour $0 \leq x \leq 1$) ce qui signifie que la valeur de la constante est très influencée par l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale admise. Cette constante ne doit pas être pour autant négligée. A l'extrême limite, dans le cas le plus défavorable, le résultat obtenu nous donne l'ordre de grandeur du paramètre (cas de k_{24} pour $1 \leq x \leq 2$).

- Le coefficient de corrélation des paramètres.

Théoriquement, les paramètres sont considérés indépendants. Cependant, il existe parfois une corrélation entre les divers paramètres. En effet, certains d'entre eux sont déterminés à partir d'un produit contenant d'autres paramètres (cas de k_{24} pour $1 \leq x \leq 2$, qui est déterminé à partir de $F_{24} = kc_{22} \cdot k_{23} \cdot k_{24}$).

Il est évident qu'un coefficient de corrélation important entraîne, par effet de cascade, un intervalle de confiance important, donc une signification moindre pour les paramètres.

- Le caractère aléatoire des signes des écarts.

Ce critère se rapporte à la répartition du signe des écarts Δx ou des écarts réduits $\Delta \bar{X}$ des points expérimentaux par rapport aux points calculés équivalents. Régulièrement, les points expérimentaux se situent statistiquement de part et d'autre de la courbe des points calculés et les signes des écarts, positifs ou négatifs, sont distribués d'une manière aléatoire. Si le modèle calculé n'est pas en bon accord avec le modèle expérimental, la distribution n'est pas aléatoire, et les signes des écarts forment des suites importantes, voire une seule suite dont tous les signes sont soit positifs, soit négatifs.

Le test de DURBIN-WATSON permet en outre d'estimer la corrélation entre les écarts[151] .

Le caractère aléatoire des écarts est un critère important. Entre deux séries de paramètres, ou deux modèles théoriques, celui qui donnera un caractère aléatoire pour la distribution des signes des écarts, devra être retenu, même si les valeurs des écarts type et des intervalles de confiance sur les paramètres sont supérieurs.

Après une étude critique, le modèle théorique et les valeurs des constantes des équilibres envisagés retenus, sont ceux qui satisfont le mieux à l'ensemble des critères présentés: écart-type, intervalle de confiance, facteur de corrélation, caractère aléatoire des signes des écarts.

" VU ET PERMIS D'IMPRIMER
MARSEILLE, le 20 Mai 1974

Le Président,

F. BOREL"

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. C. HIGGINS, D. R. Mc. CULLAGH, F. HOVORKA et E. E. MENDENHALL,
J. a m. chem. Soc., 1941, 63, 2295.
- 2 E. D. EASTMAN, *ibid* , 1925, 47, 332.
- 3 P. S. ROLLER, *ibid* , 1928, 50, 1.
- 4 R. G. BATES, J. Research. Natl. Bur. Standards, 1951, 47, 127.
- 5 L. F. NIMS, J. a m. chem. Soc., 1934, 56, 1110.
- 6 M. JOWETT et H. I. PRICE, Trans. Faraday Soc., 1932, 28, 668.
- 7 J. W. H. LUGG, J. a m. chem. Soc., 1931, 53, 2254.
- 8 M. JOWETT et H. MILLET, *ibid* , 1929, 51, 1004.
- 9 I. M. KOLTHOFF, Rec. Trav. Chim., 1927, 46, 350.
- 10 J. SENDROY et A. B. HASTINGS, J. Biol. Chem., 1927, 71, 783.
- 11 G. A. ABBOTT et W. C. BRAY, J. a m. chem. Soc., 1909, 31, 729.
- 12 R. G. BATES et S. F. ACREE, J. Research Natl. Bur. Standards,
1945, 34, 373.
- 13 E. B. R. PRIDEAUX et A. T. WARD, J. chem. Soc., 1924, 125, 434.
- 14 E. A. GUGGENHEIM et T. D. SCHINDLER, J. phys. Chem., 1934, 38, 533.
- 15 L. F. NIMS, J. a m. chem. Soc., 1933, 55, 1946.
- 16 L. MICHAELIS et T. GARMENDIA, Biochem. Z., 1941, 67, 431.
- 17 R. C. WELLS, J. WASH, Acad. Sci., 1942, 32, 321.
- 18 F. L. HAHN et R. KLOCKMANN, Z. phys. Chem., 1930, A 151, 80.
- 19 I. N. KUGEL MASS, Biochem. J., 1929, 23, 587.
- 20 N. BJERRUM et A. UNMACK, Kgl. Dansk. Videnskab. M. Phys. Med., 1929, 9.

- 21 C. M. MASON et J. B. CULVERN , J. am. chem. Soc., 1949, 71, 2387.
- 22 G. SCHWARZENBACH, A. EPPRECHT et H. ERLLENMEYER,
Hel. chim. Acta, 1936, 19, 1292.
- 23 F. ENDER, W. TELTSCHIK et K. SCHÄFER, Z. Elektrochem.,
1957, 61, 775.
- 24 C. E. VANDERZEE et A. S. QUIST, J. phys. Chem., 1961, 65, 118.
- 25 W. G. BALDWIN et L. G. SILLEN, Ark. Kemi Sverige, 1970, 31, 391.
- 26 D. ISHII, M. GOTO et K. HAYASHIDA, Jap. Analyst, 1970, 19, 838.
- 27 A. A. IVAKINE et E. M. VORONOVA, J. neorg. Khim. URSS, 1973, 18, 885.
- 28 S. I. SKLARENKO et I. U. SMIRNOV, J. Phys. Khim. URSS, 1951, 25, 24.
- 29 A. SMITH et A. MENZIES, J. am. chem. Soc., 1909, 31, 1183.
- 30 J. P. SMITH, W. E. BROWN et J. R. LEHR, J. am. chem. Soc., 1955, 77, 2728.
- 31 T. J. HANWICK et P. O. HOFFMANN, J. Chem. Phys., 1951, 19, 708.
- 32 J. P. MATHIEU et J. JOQUES, C. R. Acad. Sc. Paris, 1942, 215, 346.
- 33 E. BLUMENTHAL et J. B. M. HERBERT, Trans. Faraday Soc., 1937, 33, 849.
- 34 J. H. CHRISTIANSEN et R. B. REED, Ind. Eng. Chem., 1955, 47, 1277.
- 35 MONSANTO CHEMICAL Co. Tech. Bull., 1946, p 26.
- 36 T. D. FARR, Tennessee Valley Aut. Chem. Eng. Rept. N°8, 1950.
- 37 B. J. FONTANA, J. am. chem. Soc., 1951, 73, 3348.
- 38 O. BASTIANSEN et C. FINBAK, Tidskr Kjem. Bergvesen Met., 1943, 3, 40.
- 39 A. SIMON et M. WEIST, Z. anorg. u. allg. Chem., 1952, 268, 301.
- 40 G. SCHULZE et A. SIMON , ibid , 1939, 242, 325.
- 41 M. ASSO, E. LANZA, J. HALADJAN et P. BIANCO, Bull. Soc. chim. ,
1971, 1258.
- 42 A. SIMON et G. SCHULZE , Z. anorg. u. allg. Chem., 1939, 242, 313.
- 43 K. WIRTZ, Z. Elektrochem. , 1950, 54, 47.
- 44 R. J. GILLESPIE, E. P. HUGUES et C. K. INGOLD, J. chem. Soc., 1950, 2473.
- 45 R. J. GILLESPIE, E. P. HUGUES et C. K. INGOLD, ibid , 1950, 2552.
- 46 H. GIRAN, Ann. Chim. Phys., 1908, 14, 565.
- 47 A. L. HUHTI et P. A. GARTAGANIS, Can. J. Chem., 1956, 34, 785.

- 48 G. STEINMAN, R. H. LEMMON et M. CALVIN, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*,
1964, 52, 27.
- 49 A. SCHIMPL, R. M. LEMMON et M. CALVIN, *Science*, 1965, 147, 149.
- 50 S. L. MILLER et M. PARRIS, *Nature*, 1964, 204, 1248.
- 51 C. PONNAMPERUNA, C. SAGAN et R. MARINER, *Nature*, 1963, 199, 222.
- 52 I. W. OHOLM, *Finska Kemist. Medd.*, 1921, 30, 69.
- 53 H. BRINTZINGER et C. RATANARAT, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 1936, 228, 64.
- 54 H. BRINTZINGER et C. RATANARAT, *ibid*, 1935, 222, 317.
- 55 A. BECK et L. E. ORGEL, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1965, 54, 664.
- 56 C. FIN BAK, *Tidskr. Kjem. Bergvesen. Met.*, 1943, 3, 40.
- 57 K. L. ELMORE, J. D. HATFIELDS et R. L. DUNN, *Amer. chem. Soc. Abst. Paper*,
1963, 145, 34.
- 58 S. STAUDENMAYER, *Z. anorg. Chem.*, 1894, 5, 383.
- 59 N. PARAVANNO et G. MIELI, *Gaz. chim. ital.*, 1908, 38, 545.
- 60 H. MENZEL et E. VONSAHR, *Z. Phys. Chem.*, 1937, 43, 104.
- 61 J. D'ANS et O. SCHREINER, *ibid*, 1910, 75, 101.
- 62 E. G. PARKER, *J. Phys. Chem.*, 1914, 18, 653.
- 63 E. JÄNECKE, *Z. Phys. Chem.* 1927, 127, 71.
- 64 K. HELMOLZ, *J. Chem. Phys.*, 1931, 4, 316.
- 65 J. KILLEFER, *Ind. Eng. Chem.*, 1938, 30, 973.
- 66 C. EASTERWOOD, *ibid*, 1942, 34, 13.
- 67 L. C. LILICH, L. N. VANIOUSHEVA et L. V. TCHERNYKH, *J. neorg. Khim.*
URSS, 1971, 16, 2782.
- 68 R. POUCHON, *Le Radium*, 1908, 5, 167.
- 69 G. BRUN, *Rev. Chim. min.*, 1967, 4, 839.
- 70 B. SANSONI, *angew. Chem.*, 1955, 67, 327.
- 71 L. G. BERG, *Dokl. A. N. URSS*, 1938, 6, 161.
- 72 G. CARPENI, G. DOUBLE, G. FERRONI, C. ROQUE, P. ASENSI et
G. NGO-NGOC, *Electrochimica Acta*, 1968, 14, 587.

- 73 P. ASENSI, G. FERRONI, J. GALEA et G. NGO-NGOC,
Electrochimica Acta, 1972, 17, 587.
- 74 G. FERRONI, J. GALEA, P. ASENSI et G. ANTONETTI,
ibid , 1973, 18, 525.
- 75 Inter. Critical Tables, Mac GRAWHILL N. Y., 1933, VI, 230.
- 76 F.A.H. SCHREINEMAKERS, Z. Phys. Chem. 1893, 11, 81.
- 77 J. HALADJIAN et G. CARPENI, Bull. Soc. Chim., 1956, 1679.
- 78 J. HALADJIAN - Thèse - MARSEILLE, 1960.
- 79 G. FERRONI - Thèse 3ème cycle- MARSEILLE, 1971.
- 80 N. INGRI, G. LAGERSTRÖM, M. FRYDMAN, L. G. SILLEN,
Acta. Chem. Scand. 1957, 11, 1034.
- 81 F. ROSSOTTI et H. ROSSOTTI, The determination of stability constants,
Mc. GRAWHILL, N. Y., 1961, 143.
- 82 R. G. BATES, Determination of pH, J. WILEY and SONS, N. Y., 1964.
- 83 H. M. IRVING, M. G. MILES, L. O. PETTIT, Anal. chem. Acta,
1967, 38, 480.
- 84 W. A. E. Mc BRYDE, The Analyst, 1969, 94, 337.
- 85 D. N. CLARK, The Determination of Hydrogen Ions, WILLIAMS and
WILKINS Co, Baltimore, 3 ed., 461.
- 86 R. A. ROBINSON et R. H. STOKES, Electrolyte Solutions BUTTERWORTHS
London, 1959.
- 87 Y. MARCUS et A. KERTES, Ion exchange and Solvent Extraction of
metal complexes, J. WILEY and SONS, N. Y., 1969.
- 88 G. CHARLOT, L'analyse qualitative et les réactions en solution,
MASSON et Cie- Paris, 1963.
- 89 C. A. VANDERWERF Acides, bases et chimie de la liaison covalente,
MASSON et Cie-Paris, 1964.
- 90 G. CARPENI, J. HALADJIAN et S. POIZE, J. Chim. phys., 1964, 71, 736.

- 111 A. MARTENS, Thèses - MARSEILLE, 1964.
- 112 J. P. SCHWING, J. Chim. phys., 1964, 61, 508.
- 113 G. CARPENI, Canad. J. Chem., 1968, 46, 1787.
- 114 G. CARPENI, J. Chim. phys., 1969, 66, 327.
- 115 R. ROMANETTI, G. FERRONI et J. GALEA, Rev. Chim. min., 1972, 9, 483.
- 116 R. PHAN-TAN-LUU, J. M. SURZUR, J. METZGER, J. P. AUNE et C. DUPUY,
Bull. Soc. chim., 1967, 3274.
- 117 R. ROMANETTI, G. ANTONETTI, J. GALEA et G. FERRONI,
J. Chim. phys., 1973, 70, 1709.
- 118 C. J. PEACOCK et G. NICKLESS Z. Natur., 1969, 24a, 245.
- 119 G. FERRONI, G. ANTONETTI, R. ROMANETTI et J. GALEA,
Bull. Soc. chim., 1973, 3269.
- 120 G. CARPENI, ibid , 1948, 505.
- 121 G. CARPENI, ibid , 1948, 629.
- 122 G. CARPENI, ibid , 1952, 1010.
- 123 G. CARPENI, Soc. Int. d'Et. Interactions Soluté-Soluté-Solvant-
MARSEILLE, 1972.
- 124 G. CARPENI, E. BOITARD, R. PILARD et S. POIZE,
J. Chim. phys., 1973, 70, 850.
- 125 E. HÜCKEL, Z. Phys., 1925, 26, 93.
- 126 M. LUCAS, Bull. Soc. chim., 1966, 2769.
- 127 M. LUCAS, ibid , 1967, 656.
- 128 M. LUCAS, ibid , 1967, 3842.
- 129 E. BOITARD, G. CARPENI, R. PILARD, C. ROUSSET,
J. Chim. phys., 1971, 68, 41.
- 130 J. A. DAVIS, Thèses , UNIVERSITE D'INDIANA, 1955.
- 131 S. M. LAMBERT et J. I. WATTERS, J. am. chem. Soc., 1957, 79, 4262.

- 132 R.R. IRANI, J. Phys. Chem., 1961, 65, 1463.
- 133 R. P. MITRA, H. C. MALHOTRA et D. V. S. JAIN,
Trans. Faraday Soc., 1966, 62, 167.
- 134 R.R. IRANI et C. F. CALLIS, J. Phys. Chem., 1961, 65, 934.
- 135 J. I. WATTERS et A. AARON, J. am. chem. Soc., 1953, 75, 611.
- 136 E. THILO et H. GRUNZE, Z. anorg. u. allgem. Chem. 1955, 281, 262.
- 137 R. K. OSTERHELD et L. F. AUDRIETH, J. Phys. Chem., 1952, 56, 38.
- 138 A. BOULLE, Ann. Chim., 1942, 17, 213.
- 139 H. N. TEREM et S. AKALAN, C. R. Acad. Sci., PARIS, 1949, 228, 1374.
- 140 L. G. SILLEN, Acta, Chem. Scand., 1961, 15, 1981.
- 141 L. G. SILLEN, ibid, 1962, 16, 159.
- 142 L. G. SILLEN, ibid, 1964, 8, 1085.
- 143 W. E. WENTWORTH, J. chem. Ed., 1965, 42, 97.
- 144 R. ROMANETTI, Thèse, MARSEILLE, 1973.
- 145 D. W. MARQUARDT, Chem. Enginer. Progress., 1959, 55.
- 146 D. W. MARQUARDT, S. I. A. M. J., 1963, 11, 431.
- 147 R. FLETCHER, U. K. A. E. A. Research Report. AERE. R., 1971, 6799.
- 148 J. A. NELDER et R. MEAD, Comput. J., 1965, 7, 308.
- 149 W. SPENDLEY, G. R. HEXT et F. R. HIMSWORT, Technometrics, 1962, 4, 444.
- 150 L. LEBART et J. P. FENELON, Statistiques et Informatique appliquées,
DUNOD, PARIS, 1971.
- 151 D. M. HIMMELBLAU, Process analysis by statistical methods,
WILEY and SONS-N. Y., 1968.

